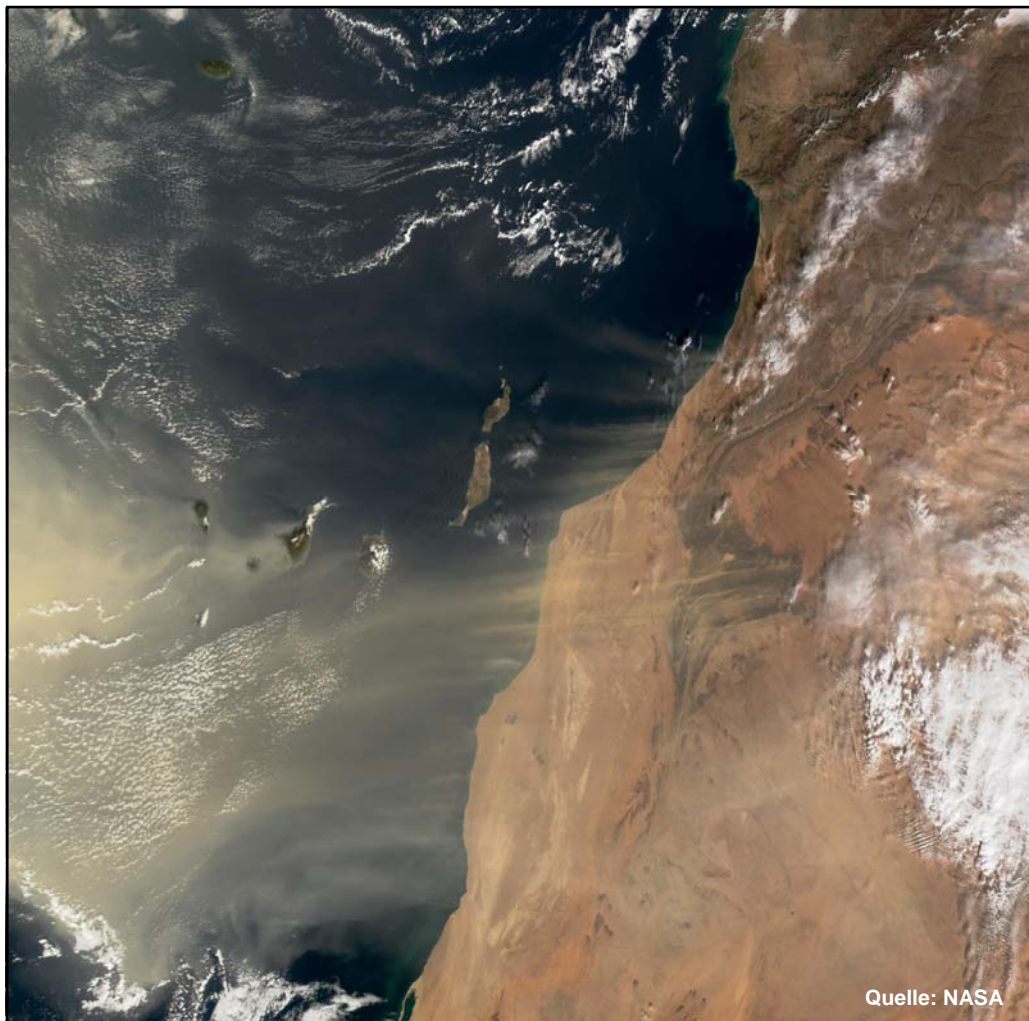


Modellversuche zur natürlichen abiotischen Bildung von Organohalogenen



Kirsten Maciejczyk
Dissertation
Universität Heidelberg
2005

Inaugural – Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich - Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht – Karls – Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Kirsten Maciejczyk
aus: Eckernförde
Master of Applied Environmental Geoscience
2005

Modellversuche zur natürlichen abiotischen Bildung von Organohalogenen

Gutachter: Prof. Dr. Heinz Friedrich Schöler
Prof. Dr. Dr. hc. mult. German Müller

Promotionsdatum: 11. November 2005

Abstract

The role of volatile halogenated hydrocarbons like chloromethane, bromomethane and iodomethane as precursors of ozone depleting substances in the atmosphere has been studied intensively since the discovery of the decay of the stratospheric ozone layer.

Although public interest is mainly focused on the anthropogenic input of halogenated hydrocarbons in the environment, there are far bigger natural sources for these compounds than anticipated. Forest fires, higher plants, oceans, fungi, biomass burning and abiotic formation processes in soils contribute to the emission of organohalogenes into the atmosphere. A calculative comparison of the sources and sinks shows that the known sinks are much larger than the known sources, which means that so far unidentified sources for halogenated hydrocarbons must exist.

Research into the natural abiotic formation of halogenated hydrocarbons in soils is continued with in the context of this dissertation. A chemical model, consisting of an organic compound, an oxidant and a halide in an aqueous solution, is applied to investigate the influence of various oxidants like manganese(III)-acetate, manganese dioxide, iron(III)-sulphate, copper(II)-chloride and mercury(II)-chloride on the intensity of the reaction. A production of various organohalogenes can basically be shown after the application of all above-named substances. Furthermore a dependency of the concentration of the reaction products on the concentration of the applied model substances, temperature, and time can be displayed. In addition several test series were analyzed during which the oxidant was added in combination with potassium iodate, which leads to a distinct increase of the reaction yield.

In the following part of this study the significance of dust storms as a potential source for halogenated hydrocarbons is examined on the basis of fourteen fine grained soil samples from the island of Lanzarote, which is located in an area that is directly influenced by Saharan dust outbreaks. Owing to the proof of an abiotic production of alkylhalides in soils the question if this reaction could as well take place on mineral aerosol surfaces in the marine atmosphere or after deposition of the aerosol particles on the ocean surface was raised. For the investigation of this issue the fine fraction of the fourteen soil samples was first mineralogically and chemically characterized, following a series of batch experiments during which the samples were analyzed for the abiotic production of organohalogenes. The geochemical analyses indicate that the mineralogical and chemical properties of the samples are comparable to those of Saharan aerosol samples. Furthermore a formation of halogenated hydrocarbons can be shown in the course of the batch experiments after addition of bidistilled water. An application of chloride, bromide, iodide, iodate and hydrogen peroxide leads to an increase of the organohalogen concentration. From this follows that an abiotic production of halogenated hydrocarbons can be enhanced by dust input into the marine atmosphere or the ocean.

Kurzfassung

Die Bedeutung leichtflüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Chlormethan, Brommethan und Iodmethan, als Vorläuferverbindungen für ozonzerstörende Substanzen in der Atmosphäre ist seit der Entdeckung des Ozonlochs intensiv untersucht worden.

Im Mittelpunkt des öffentlichen Interesses steht vor allem der anthropogene Eintrag der Organohalogenverbindungen in die Umwelt. Bei näherer Betrachtung wird allerdings deutlich, dass darüber hinaus weitaus größere natürliche Quellen für diese Verbindungen existieren. So tragen Waldbrände, höhere Pflanzen, Ozeane, Pilze, Nutzung fossiler Brennstoffe und abiotische Bildungsvorgänge zur Emission der Monohalomethane bei. Eine rechnerische Gegenüberstellung der Quellen und Senken zeigt jedoch auch, dass es weitere bisher nicht identifizierte Quellen für leichtflüchtige Organohalogenverbindungen geben muss.

Im Zuge dieser Dissertation wird an die bisherigen Untersuchungen zur natürlichen abiotischen Entstehung der Organohalogenverbindungen in Böden angeknüpft. Mit Hilfe eines chemischen Modellsystems, bestehend aus einer organischen Verbindung, einem Oxidationsmittel und einem Halogenid in wässriger Lösung, wird der Einfluss verschiedener Oxidationsmittel wie Mangan(III)-Acetat, Mangandioxid, Eisen(III)-Sulfat, Kupfer(II)-Chlorid und Quecksilber(II)-Chlorid auf die Bildung von Organohalogenen und die Intensität der Reaktion untersucht. Es kann grundsätzlich eine Produktion verschiedener halogener Kohlenwasserstoffe nach Einsatz oben genannter Verbindungen nachgewiesen werden. Ferner wird die Abhängigkeit der Konzentration der Reaktionsprodukte von den Konzentrationen der eingesetzten Modellsubstanzen, der Temperatur und der Zeit gezeigt. Hinzu kommt die Analyse verschiedener Versuchsreihen, während derer das jeweilige Oxidationsmittel in Kombination mit Kaliumiodat eingesetzt wurde, was die Intensität der Reaktion deutlich steigert.

Im anschließenden Teil der Arbeit wird die Bedeutung von Staubstürmen als potenzielle Quelle für Organohalogenverbindungen anhand feinkörniger Bodenproben der Insel Lanzarote untersucht, die sich im direkten Einflussbereich von Staubstürmen der Sahara befindet. Infolge des Nachweises der abiotischen Bildung von Alkylhalogeniden in Böden stellt sich die Frage, ob diese Reaktion auch an Aerosoloberflächen in der marinen Atmosphäre oder durch Eintrag des Aerosols in das ozeanische Oberflächenwasser ablaufen kann. Der Feinkornanteil der vierzehn Bodenproben wurde zuerst mineralogisch und chemisch charakterisiert und anschließend in Batch-Experimenten auf die abiotische Bildung halogener Kohlenwasserstoffe untersucht. Die geochemischen Analysen zeigen, dass die mineralogischen und chemischen Eigenschaften der Bodenproben mit denen von Aerosolproben aus der Sahara vergleichbar sind. Weiterhin lässt sich anhand der Batch-Experimente nachweisen, dass eine Bildung verschiedener halogener Verbindungen schon nach Zugabe von bidestilliertem Wasser eintritt. Durch Addition von Chlorid, Bromid, Iodid, Iodat oder Wasserstoffperoxid konnte die Konzentration der Reaktionsprodukte weiter gesteigert werden. Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass Staubeinträge in die Atmosphäre oder den Ozean durchaus die abiotische Bildung leichtflüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe fördern können.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Zielsetzung	1
1.1.	Organohalogene und ihr Gefährdungspotenzial für die Umwelt	1
1.2.	Organohalogenverbindungen in der terrestrischen Umwelt	5
1.2.1.	Quellen	5
1.2.2.	Senken	11
1.3.	Organohalogenverbindungen in den Ozeanen	12
1.3.1.	Quellen	12
1.3.2.	Senken	13
1.4.	Organohalogenverbindungen in der Atmosphäre	14
1.4.1.	Quellen	14
1.4.2.	Senken	14
1.5.	Zusammenfassung der Quellen und Senken	16
1.6.	Zielsetzung	21
2.	Die abiotische Bildung von Organohalogenen	23
2.1.	Der Boden als chemisches Modell	23
2.2.	Konzeption der Versuchsansätze	26
2.3.	Analytik	28
2.3.1.	Die Headspace Technik	28
2.3.2.	Gaschromatographie	31
3.	Ergebnisse der Modellversuche	43
3.1.	Die abiotische Bildung von Methyljodid	45
3.2.	Die abiotische Bildung weiterer Organohalogene	52
3.3.	Vergleich der Oxidationsmittel	58
3.4.	Vergleich der Monohalomethane	60
3.5.	Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Reaktion	63
3.6.	Catechol und Huminsäure als Modellsubstanzen	66
3.7.	Schlussfolgerungen	69
4.	Untersuchung von Bodenproben der Insel Lanzarote	71
4.1.	Geographischer und geologischer Überblick	71
4.2.	Charakterisierung der Bodenproben	77
4.2.1.	Gaschromatographie	78

4.2.2.	Röntgenographische Untersuchungen	79
4.2.3.	Kohlenstoffgehalt und bodenphysikalische Parameter	80
4.2.4.	Untersuchung des Probenextrakts	84
5.	Ergebnisse der Bodenanalysen	87
5.1.	Geochemische Charakterisierung der Proben	87
5.1.1.	Korngrößenverteilungen	87
5.1.2.	Mineralbestand	89
5.1.3.	Kohlenstoffgehalt	91
5.1.4.	Elemente	93
5.1.5.	Anionen	98
5.2.	Ergebnisse der Gaschromatographie	101
5.3.	Schlussfolgerungen	111
6.	Zusammenfassung	115
7.	Literaturverzeichnis	119
8.	Anhang	A1

Abkürzungsverzeichnis

a	prozentualer Anteil der Bodenprobe	MeBr	Methylbromid
a _d	Massenanteil d. Körner < d an der Masse der untersuchten Teilprobe	MeCl	Methylchlorid
AEJ	African Easterly Jet	m _d	Trockenmasse
BG	Bestimmungsgrenze	m _f	Masse der feuchten Probe
C _{anorg}	anorganisch gebundener Kohlenstoff	MeI	Methyliodid
C _g	Konzentration der Gasphase	MS	Massenspektrometer
C _{ges}	Gesamtkohlenstoffgehalt	m _w	Masse des enthaltenen Wassers
CI	chemische Ionisierung	m/z	Verhältnis Masse/Ladung
C _m	Meniskuskorrektur	N	Norden
C _{mob}	Konz. mobile Phase	NDIR	non-dispersiver Infrarot-Analysator
C _{org}	organisch gebundener Kohlenstoff	NIST	National Institute of Standards and Technology (USA)
C _{stat}	Konz. stationäre Phase	NPOC	TOC nach dem Ausblasen gemessen
C _v	Temperaturkorrektur	NWG	Nachweisgrenze
C _w	Konz. der flüssigen Phase	OD	Außerdurchmesser
d	Korndurchmesser	OES	Optische Emissionsspektroskopie
d _F	Filmdicke	R	korrigiertes Zwischenergebnis
e ⁻	Elektron	R'	Zwischenwert (Dichte)
ECD	Elektroneneinfang-Detektor	S	Sand
EI	electron impact (Elektronenstoß)	SAL	Saharan Air Layer
EPA	Environmental Protection Agency (USA)	s _B	Standardabweichung der Blindwerte
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe	SEV	Sekundärelektronenverstärker
G	Kies	T	Ton
GC	Gaschromatograph/-ie	TC	Gesamtkohlenstoff
H	Henry Konstante	TOC/DOC	gesamtorganischer Kohlenstoff
HS	Headspace (Kopfraum)	U	Schluff
IC	anorg. Kohlenstoff	V	Sinkgeschwindigkeit
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma	VOC	leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe
ID	Innendurchmesser	X	Halogen (Cl, Br, I)
ITCZ	Innertropische Konvergenzzone	XRD	Röntgendiffraktometrie
K	Verteilungskoeffizient	XRF	Röntgenfluoreszenzanalyse
M	Analyt-Molekül	y _B	Mittelwert der Blindwerte

β	Phasenverhältnis der Säule
η	dynamische Viskosität
λ	Wellenlänge
φ'	Aräometer-Ablesung
φ_s	Korndichte
φ_w	Dichte der Suspension

1. Einleitung und Zielsetzung

1.1. Organohalogene und ihr Gefährdungspotenzial für die Umwelt

Verschiedene leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe sind seit den 70er Jahren vor allem im Zusammenhang mit der Entdeckung des Ozonlochs über der Antarktis zu zweifelhafter Berühmtheit gelangt. Im Zuge der seitdem intensiv betriebenen Forschung zeigte sich, dass vor allem anthropogen freigesetzte FCKW und Halone, die als Löschmittel eingesetzt wurden, eine Quelle der ozonzerstörenden Chlor- und Bromspezies in der Stratosphäre darstellen (Molina & Rowland, 1974). Doch auch Methylbromid und Methylchlorid, die hauptsächlich aus natürlichen Entstehungsprozessen hervorgehen, sind wichtige Vorläuferverbindungen für diese reaktiven Gase. Mengenmäßig überwiegt Chlormethan, welches zwanzig Mal häufiger in der Atmosphäre vorkommt als Brommethan (Adams *et al.*, 1998), wobei allerdings Brommethan das fünfzigfache Potenzial zur Ozonzerstörung besitzt (Butler, 1995). Aus diesen Verbindungen gehen durch photochemische Prozesse zum Beispiel ClO, BrO, atomares Chlor und Brom hervor, welche als direkte Ozonzerstörer auftreten.

Im Folgenden sind die wichtigsten stratosphärischen Abbaureaktionen schematisch dargestellt (Abb. 1.1. und Abb. 1.2.):

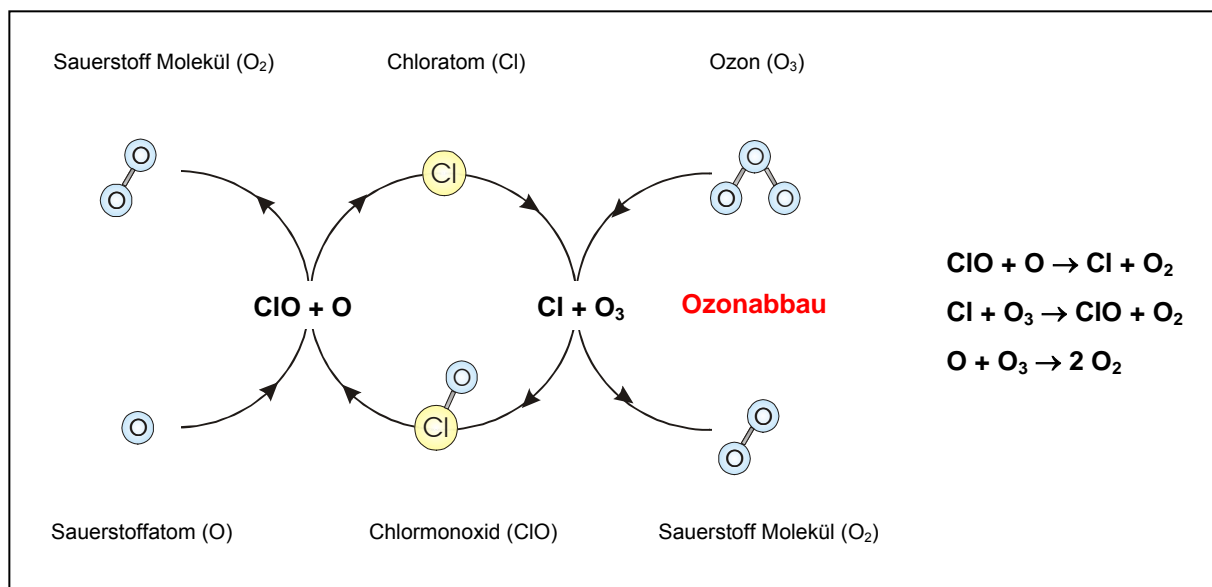


Abb 1.1. : Die Reaktionen des stratosphärischen Ozonabbaus

Wichtig hierbei ist, dass das Chlor die Funktion eines Katalysators besitzt und unverändert aus der Reaktion hervorgeht. Somit kann ein Chlor-Atom bis zu 100.000 Ozon-Moleküle umsetzen. Da atomarer Sauerstoff durch UV-Strahlung aus Sauerstoff-Molekülen gebildet wird, nimmt man an, dass die oben genannten Reaktionen eher in tropischen und mittleren Breiten stattfinden, da hier die Einstrahlung am intensivsten ist.

Folgende Reaktionen, wobei die Angabe „Sonnenlicht“ Wellenlängen von $\lambda = 380$ bis 780 nm entspricht, werden für die polaren Gebiete zugrunde gelegt, in denen die ClO- bzw. BrO-Konzentrationen relativ hohe Werte annehmen können:

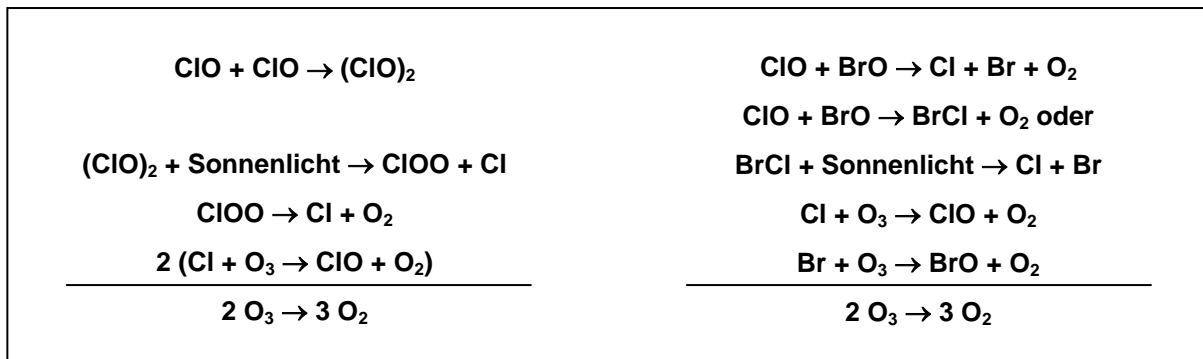


Abb. 1.2. : Reaktionen des Ozonabbaus

Methyliodid spielt für den stratosphärischen Ozonabbau eine weniger große Rolle, da es nur eine recht kurze atmosphärische Lebensdauer von wenigen Tagen besitzt und relativ schnell photolytisch zersetzt wird. In der Troposphäre allerdings kann es gerade in der ozeanischen Grenzschicht deutlich zur Ozonzerstörung beitragen (Lovelock *et al.*, 1973; Zafiriou, 1974), da es weitaus reaktiver ist als CH_3Cl und CH_3Br .

Die folgende Übersicht über die zeitliche Entwicklung der Größe des antarktischen Ozonlochs (Abb. 1.3.) zeigt für die letzten Jahre eine Verringerung der Fläche, nachdem Ende der 90er Jahre ein Maximum erreicht wurde.

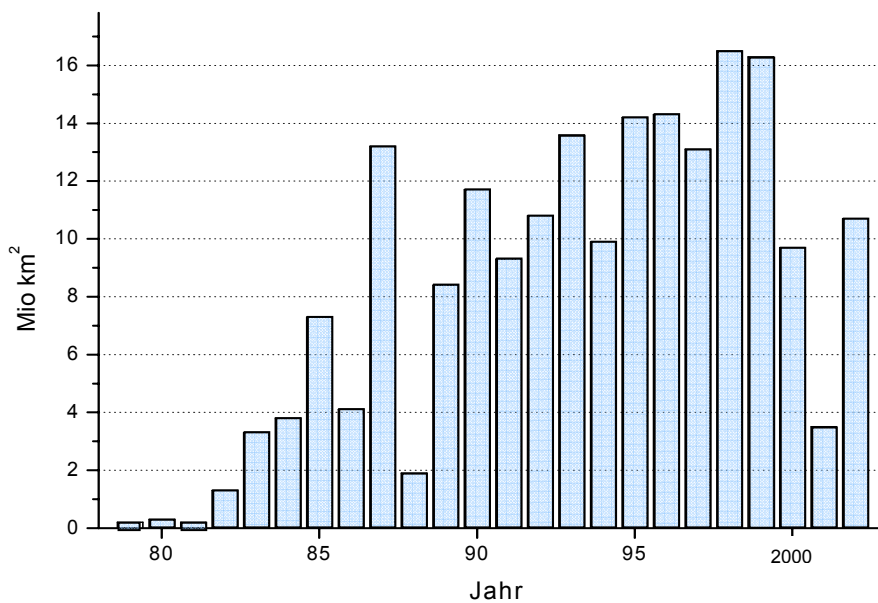


Abb. 1.3. : Die zeitliche Entwicklung der Fläche des antarktischen Ozonlochs

Ein weiterer Rückgang wird durch die Auswirkungen des Protokolls von Montreal (1987) erwartet, in dem die Abwicklung der Produktion und des Einsatzes von ozonzerstörenden Substanzen für über 180 beteiligte Nationen gesetzlich verankert wurde. Weitere Regelungen wurden auf folgenden Versammlungen 1995 in Wien, 1997 in Montreal und 1999 in Peking festgelegt.

Auch der Treibhauseffekt lässt sich zu einem Teil auf den Anstieg der Konzentrationen halogener Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre zurückführen. Neben Wasserdampf, Kohlendioxid, Methan, Ozon und Distickstoffoxid tragen auch fluorierte Verbindungen zur Rückstrahlung von Wärmeenergie bei und fördern somit den globalen Temperaturanstieg.

Abgesehen von dem immensen Einfluss der leichtflüchtigen Organohalogenverbindungen auf die Atmosphäre, stehen z.B. die wasserlöslichen halogenierten Essigsäuren im Verdacht, zum Waldsterben beizutragen (Frank, 1991; Frank *et al.* 1993). Dieses Thema ist zwar momentan weitgehend aus den Medien verdrängt, jedoch bescheinigt der Waldschadensbericht des Bundesministeriums für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft von 2004 den deutschen Wäldern einen durchaus schlechten Zustand.

Ferner sind viele der Verbindungen giftig oder krebserregend, wodurch sie bei direktem Kontakt auch ein unmittelbares Gefährdungspotenzial für den Menschen besitzen. Die Eigenschaften der im Zuge dieser Arbeit untersuchten Verbindungen sind im Anhang tabellarisch zusammengefasst (s. S. A3 – A8)

Halogenierte Kohlenwasserstoffe spielen also in den umweltrelevanten Fragestellungen der heutigen Zeit eine wichtige Rolle. Obwohl der anthropogene Eintrag von Organohalogenverbindungen in die Umwelt oft im Fokus des Interesses der breiten Öffentlichkeit steht, zeigte sich im Laufe der letzten Jahrzehnte, dass weitaus größere, natürliche Quellen für diese Substanzen existieren. Besonders deutlich macht diese Tatsache der Vergleich der verschiedenen Quellen für Methylchlorid (CH_3Cl) (Abb. 1.4. nach Harper *et al.*, 2001).

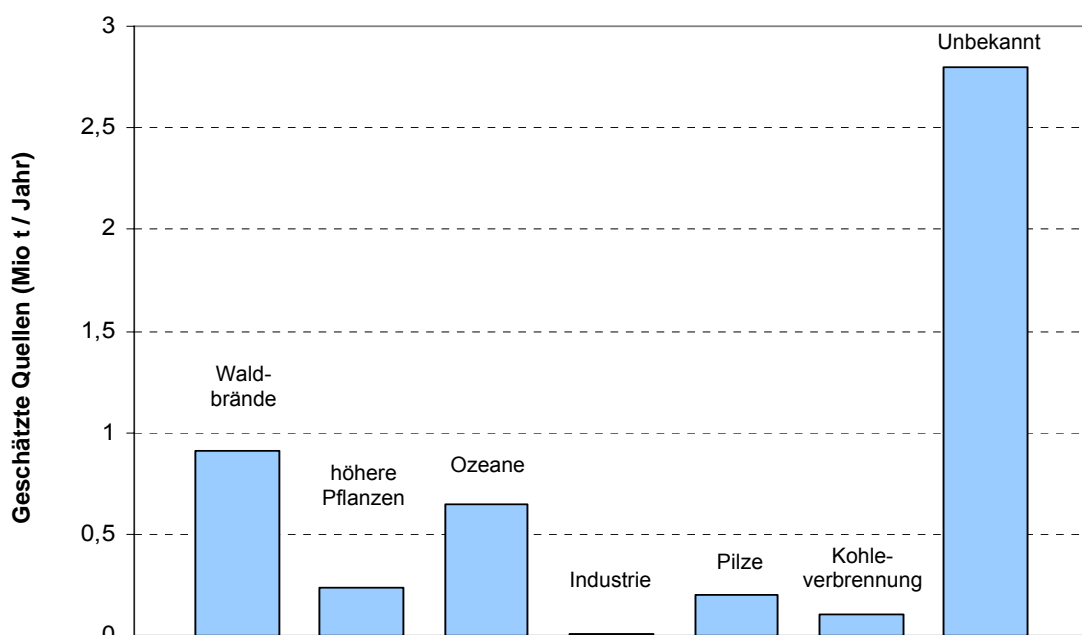


Abb. 1.4. : Zusammenstellung der Quellen für Methylchlorid

Aus dieser Grafik ist zu entnehmen, dass Waldbrände die bisher größte bekannte Quelle für Methylchlorid darstellen, gefolgt von den Ozeanen, Pilzen, höheren Pflanzen, Kohleverbrennung und als Schlusslicht, der Industrie. Auffällig ist aber, dass die Herkunft des größten Anteils des Methylchlorids noch ungeklärt ist, was natürlich weitere intensive Forschung in diese Richtung erforderlich macht.

Insgesamt sind bis heute mehr als 3.800 natürlich gebildete Organohalogenverbindungen bekannt (Gribble, 2003), wobei die unterschiedlichsten Prozesse an deren Entstehung beteiligt sind. Über die wichtigsten dieser Vorgänge sollen die folgenden Kapitel Aufschluss geben, in denen Quellen und Senken der halogenierten Kohlenwasserstoffe, mit einem Schwerpunkt auf den Monohalomethanen, behandelt werden.

1.2. Organohalogenverbindungen in der terrestrischen Umwelt

Im Mittelpunkt dieses Kapitels stehen Bildungs- und Abbau-Prozesse der verschiedenen Organohalogenverbindungen, die in der terrestrischen Umwelt stattfinden.

1.2.1. Quellen

Pilze und Flechten sind verantwortlich für die biologische Produktion einer Vielzahl von Organohalogenen vom leichtflüchtigen Methylchlorid oder Chloroform bis hin zu sehr viel komplexeren Strukturen.

Es lässt sich zum Beispiel an den Spezies *Caldariomyces fumago*, *Mycena mytata* und *Peniophora pseudopini* eine Produktion von Chloroform (CHCl_3) von bis zu $70\mu\text{g}$ pro Liter Nährlösung pro Tag beobachten (Hoekstra *et al.*, 1998). Die Synthese von Methylchlorid (CH_3Cl) ist gerade in der Familie der Hymenochaetaceae mit ihren über 450 Arten weit verbreitet (Watling und Harper, 1998), wobei die Menge des gebildeten Methylchlorids von der Art des Pilzes, dem Substrat und weiteren Umweltfaktoren abhängt. Es zeigt sich allerdings, dass eine maximale Produktion von CH_3Cl erreicht wird, sobald das Substrat einen hohen Anteil an Zellulose besitzt; die Chlorid-Konzentration des Mediums spielt dabei eine geringere Rolle. Weiterhin können auch Iodid und Bromid zu CH_3I und CH_3Br umgesetzt werden (Harper *et al.*, 1996).

Betrachtet man nun die komplexeren Moleküle, so kann alleine die Art *Bjerkandera adusta* unter anderem Bjerkanderol B (siehe Abb. 1.5.) produzieren (Spinnler *et al.*, 1994; Silk *et al.*, 2001),

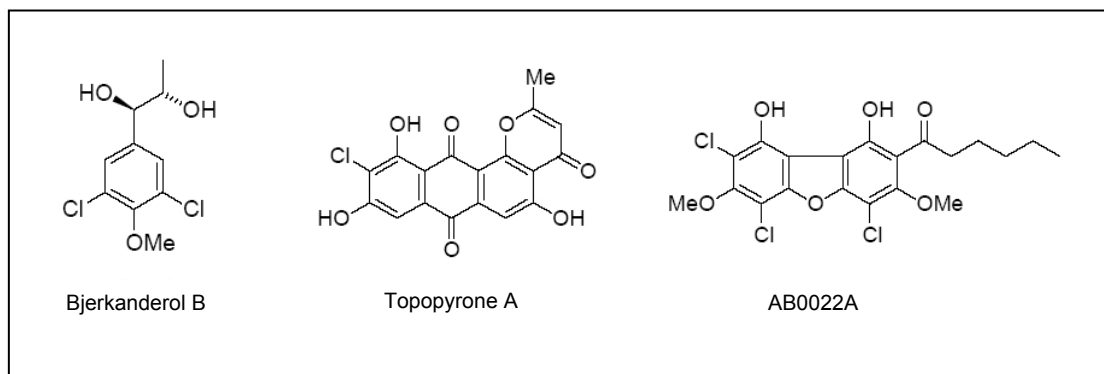


Abb. 1.5. : Strukturformeln von Bjerkanderol B, Topopyrone A und AB0022A

Unter den Produkten der Biosynthese finden sich außerdem chlorierte, sowie bromierte aromatische Strukturen (Verhagen *et al.*, 1998; Hjelm *et al.*, 1996) aber auch weitaus komplexere Substanzen, wie z.B. Topopyrone A (s. Abb. 1.5.), ein Antibiotikum (Ishiyama *et al.*, 2000), AB0022A (s. Abb. 1.5.), das erste natürlich auftretende chlorierte Dibenzofuran, das charakterisiert werden konnte (Sawada *et al.*, 2000) oder Chlorofusin (s. Abb. 1.6.) (Duncan *et al.*, 2001).

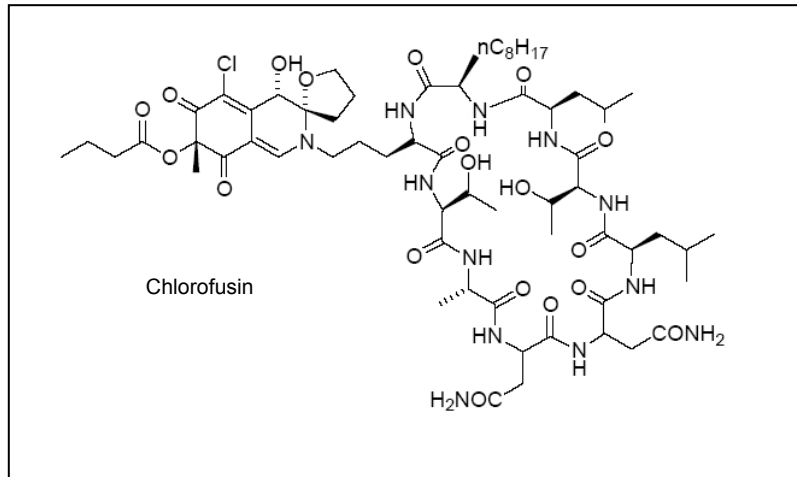


Abb. 1.6. : Strukturformel von Chlorofusin

Auch viele Arten von **Bakterien** tragen zur biologischen Produktion der Organohalogenverbindungen bei. Mehr als 60 Arten der Familie *Streptomyces* bringen halogenierte Metabolite hervor. Besonders hervorzuheben sind zum Beispiel *Amycolatopsis orientalis* und *Streptomyces rugosporus*, deren Produkte Vancomycin und Pyrroindomycin B (s. Abb. 1.7.) in der Medizin zur Bekämpfung von penicillinresistenten Bakterien eingesetzt werden (Nicolaou *et al.*, 1999; Gao, 2002; Ding *et al.*, 1994).

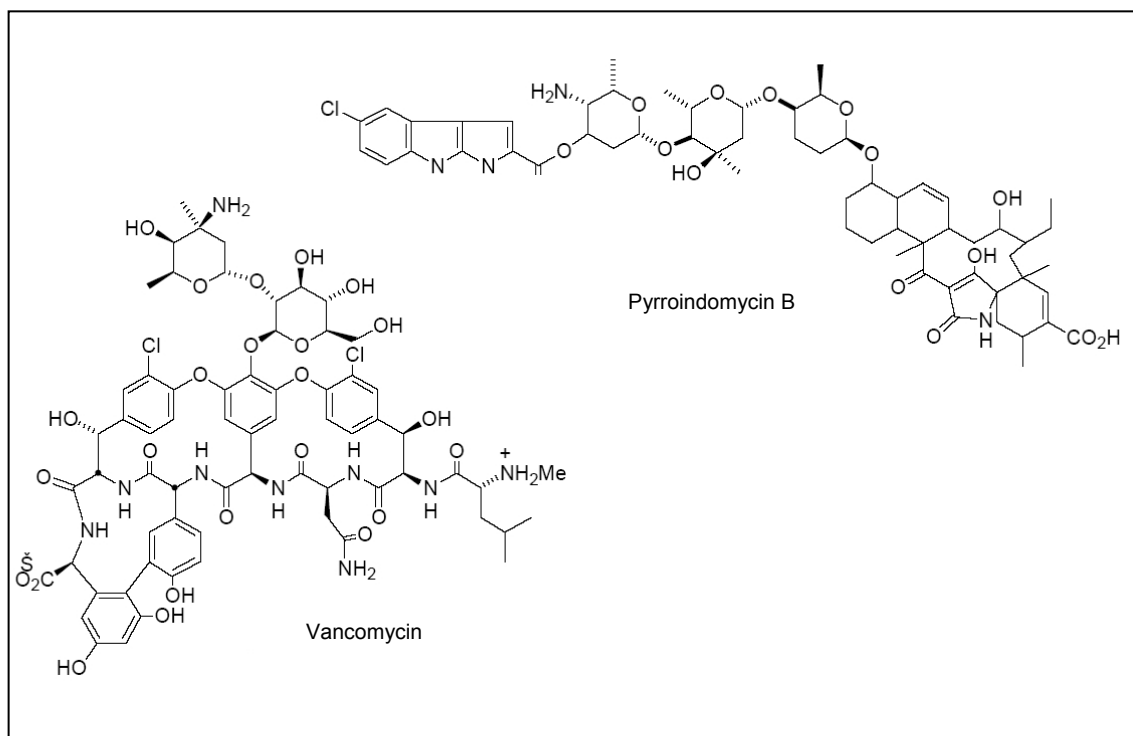


Abb. 1.7. : Strukturformeln von Vancomycin und Pyrroindomycin B

Eine weitere biologische Quelle für Organohalogenverbindungen stellen die **höheren Pflanzen** dar. Leguminosen wie die Erbse, die Linse, die Wicke und die Bohne zum Beispiel produzieren das Wachstumshormon 4-Chlorindol-3-Essigsäure (Gribble, 1998). Außerdem sind einige Pflanzen in der Lage Fungizide, wie verschiedene Chlorphenole wie z.B. 2-Chlor-4-Nitrophenol zu bilden (Monde *et al.*, 1998; Lang *et al.*, 2001).

In Bezug auf die leichtflüchtigen Verbindungen ist die Kartoffel zu erwähnen. Varns (1982) konnte bei der Ernte der Knollen Emissionen von Methylchlorid feststellen. Eine umfassendere Untersuchung von 60 Kartoffelsorten durch Harper *et al.* (1999) hat weiterhin gezeigt, dass geringe Konzentrationen von CH_3Cl schon 6 Wochen vor der Ernte freigesetzt werden. Die maximale Emission wurde dann 3 bis 4 Tage nach der Ernte erreicht, wobei eine zusätzliche Kühlung den Prozess um bis zu 6 Monate verzögert. Hieraus folgt, dass die Freisetzung des CH_3Cl mit dem Alterungsprozess der Knollen zusammenhängt.

Weitere Versuche wurden mit den Blättern von Pflanzen durchgeführt. So haben Saini *et al.* (1995) bei einer Untersuchung von 118 krautigen Arten feststellen können, dass eine Produktion von Methyljodid in 75% der Fälle eintritt, sobald man Scheiben der Blätter auf einer 0.1M Lösung von KI treiben lässt. Hierbei findet die Methylierung von Iodid 2300 Mal häufiger statt als die von Chlorid und 36 Mal häufiger als die von Bromid. Diese Ergebnisse können allerdings nicht direkt auf die Umwelt übertragen werden, da die weitere Betrachtung dieses enzymatischen Mechanismus zeigt, dass die eigentliche physiologische Funktion des Enzyms (Methyltransferase) die Methylierung der Zellgifte HS^- , SCN^- und organischer Thiole ist, und dass es sich bei der Methylierung von Halogeniden eher um einen Ersatzmechanismus handelt (Attieh *et al.*, 1995, 2000).

Außerdem zeigen Labor- und Feldexperimente (Gan *et al.*, 1998), dass einige *Brassica* Arten wie Broccoli, Kohl, Senf und Raps bedeutende Mengen von Methylbromid freisetzen, sobald sie auf Br^- haltigen Böden wachsen. Andere Feldkampagnen, bei denen Flusskammern zum Einsatz kamen, wurden in Torfmooren, Reisfeldern und küstennahen Marschen durchgeführt (Varner *et al.*, 1999; Dimmer *et al.*, 2001; Redeker *et al.*, 2000), wobei Rhew *et al.* (2000) die CH_3Br und CH_3Cl Emissionen sowohl mit der Saisonalität des Pflanzenwachstums als auch mit der Tageszeit korrelieren konnten.

Auch in **höheren Organismen**, wie Menschen und Tieren können Organohalogene nachgewiesen werden. Insekten wie Zecken produzieren, um nur ein Beispiel zu nennen, 2,6-Dichlorphenol als Pheromon (Berger, 1983; Yunker *et al.*, 1992; de Bruyne und Guerin, 1994; Norval *et al.*, 1996). Aus dem Gift der Froschart *Epipedobates tricolor* konnte Epibatidin (s. Abb. 1.8.), das die Wirkung eines Schmerzmittels besitzt, isoliert werden (Spande *et al.*, 1992; Daly *et al.*, 2000; Carroll, 2004). Auch in Säugetieren sind Organohalogenverbindungen, wie z.B. Hormone (Thyroxin, s. Abb. 1.8.) nachzuweisen, die allerdings nicht in höheren Konzentrationen an die Umwelt abgegeben werden.

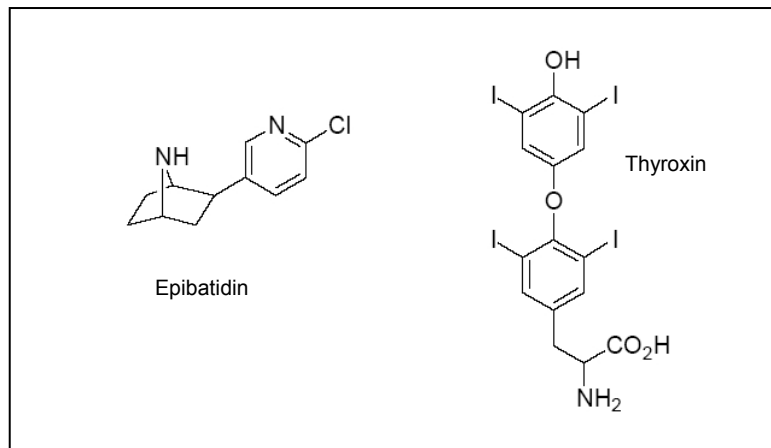


Abb. 1.8. : Strukturformeln von Epibatidin und Thyroxin

Der Verdacht, dass Kühe umweltrelevante Konzentrationen von Monohalomethanen produzieren, liegt in Betracht auf die erheblichen Emissionen von Methan nahe, konnte von Williams *et al.* (1999) allerdings nicht bestätigt werden.

In **Mineralen und Gesteinen** sind Organohalogenverbindungen zum Beispiel in Form von Gas- und Fluideinschlüsse oder als direkte Komponenten weit verbreitet und werden durch Bergbau oder Verwitterung emittiert (Isidorov, 1990; Isidorov *et al.*, 1993a,b; Buslaeva, 1994). Alleine der Abbau von Kalisalzen setzt jährlich 10.000 bis 15.000 t an CH_3Cl und 100 bis 150 t CCl_4 und CFCl_3 frei (Harnisch und Eisenhauer, 1998; Harnisch *et al.*, 2000).

Weiterhin finden im Boden **abiotische Redoxprozesse** statt, aus denen sowohl leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe (Keppler *et al.*, 2000) als auch halogenierte Essigsäuren (Fahimi *et al.*, 2003) hervorgehen können. Batch Experimente mit Modellsubstanzen und auch verschiedenen Bodenarten unter Laborbedingungen haben gezeigt, dass die Reaktion von organischen Verbindungen mit Halogenid und zum Beispiel Fe(III) als redox-sensitivem Element verschiedenste halogenierte Kohlenwasserstoffe hervorbringen können (Nabeta *et al.*, 1975; Rädlinger und Heumann, 1997, 2000; Keppler *et al.*, 2002, 2003). Der in Abb. 1.9. gezeigte Mechanismus wird hierfür von Keppler *et al.* (2000) angenommen:

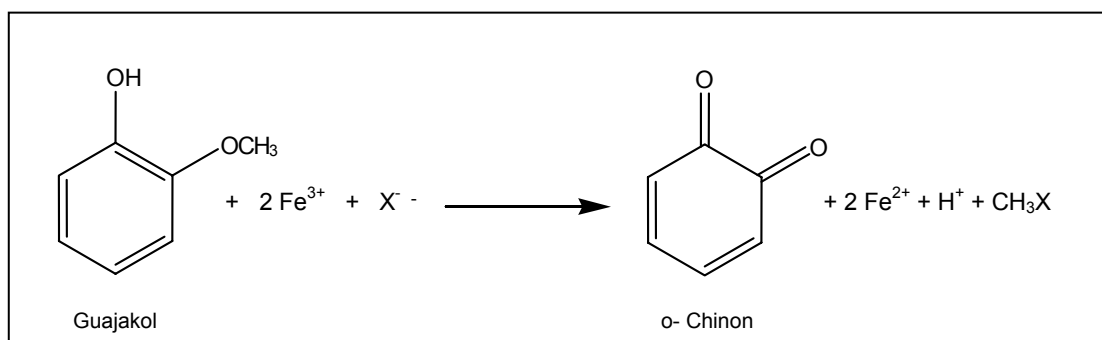


Abb. 1.9. : Mechanismus zur abiotischen Bildung von Alkylhalogeniden

Im Boden selbst hängt die Produktion der Organohalogenverbindungen von der Verfügbarkeit, also dem quantitativen Stoffbestand und der Kinetik, der verschiedenen Reaktionspartner ab. Der Halogenidgehalt verschiedener Böden wird bestimmt vom Ausgangsgestein, Evapotranspiration und durch atmosphärische Deposition, wie z.B. Seaspray in küstennahen Regionen oder Deposition von organisch gebundenem Halogenid. Eisen als redox-sensitives Metall ist in verschiedensten Mineralien (Magnetit, Biotit, Ferrihydrit, Hämatit, Goethit) enthalten, also nicht auf bestimmte Bodentypen beschränkt. Generell liegt der Eisengehalt von Böden zwischen 0,5% und 5% (Scheffer und Schachtschabel, 2002). Die Oxidationsstufe ist von den bestehenden Redox-Bedingungen abhängig. Das für die Reaktionen benötigte Fe(III) ist unter aeroben Bedingungen als Eisen(III)-Oxid stabil, kann allerdings während mikrobieller Oxidation von organischen Bestandteilen des Bodens durch seine Rolle als Elektronenakzeptor zu löslichem Fe(II) reduziert werden (Loveley, 1991). Diffusion in aerobe Bereiche führt dann wiederum zur Ausfällung als FeOOH (Eisen(III)-Oxidhydroxid). Generell ist Fe(III) in wässriger Lösung bei pH-Werten < 3,5 stabil, ab einem pH-Wert von 4 bilden sich organische Fe(III)-Komplexe durch Reaktion mit Siderophoren (Goodell *et al.*, 1997), Huminsäuren (Khan *et al.*, 1984) und Wurzelexsudaten (Goodell *et al.*, 1997), wobei das Eisen den abiotischen Reaktionen nicht mehr zur Verfügung steht.

Der Gehalt an organischem Ausgangsmaterial für die abiotische Reaktion im Boden ist abhängig vom Abbau toter Pflanzen, Tiere und Mikroorganismen. Deren chemische Bestandteile Cellulose, Hemicellulose, Lignin und Protein auf biotischem oder abiotischem Weg zu verschiedensten organischen Einheiten zerlegt werden (Mentasti *et al.*, 1973; Haider und Martin, 1975; Waid, 1975; Schnitzer und Khan, 1978; Martin *et al.*, 1979; Whitehead *et al.*, 1983; Aiken *et al.*, 1985; Marschner, 1986; Lehmann *et al.*, 1987; Xu und Jordan, 1988 a,b; LaKind und Stone, 1989; Haider, 1992; Mazellier und Bolte, 1997; Schulten und Schnitzer, 1997; Fritsche, 1998; Desjardins *et al.*, 1999). Insgesamt ist die abiotische Bildung von Organohalogenverbindungen also stark von den Eigenschaften der einzelnen Böden abhängig.

Ein bisher nicht ausreichend untersuchter Aspekt ist die mögliche abiotische Bildung von Organohalogenen im Zusammenhang mit **Aerosolen**. Auch in diesem Fall sind grundsätzlich alle drei Stoffgruppen vorhanden, die zur oben erläuterten abiotischen Reaktion beitragen. Mineralische Aerosole wie zum Beispiel Oxide, Tone oder Karbonate, deren vornehmliche Quellen Wüstengebiete und Vulkane sind, können durchaus eine signifikante Menge an reaktiven organischen Spezies tragen (Goss, 1993, 1994, 1996; Jang, 1999; Li, 2001; Krivacsy *et al.*, 2001; Carlos-Cuellar, 2003). Abgesehen davon werden auch rein organische Aerosole aus Verbrennungsprozessen und Waldbränden (Andreae und Merlet, 2001), Wachspartikel der Vegetation oder organisches Material aus den Ozeanen (über Sea-Spray) in die Atmosphäre eingetragen (Hoffmann *et al.*, 2001; O'Dowd *et al.*, 2002a,b). Darüber hinaus kann eine sekundäre Bildung von organischen Verbindungen in situ durch Photooxidation stattfinden (Hoffmann *et al.*, 2001; O'Dowd *et al.*, 2002a,b) und nach Krivacsy *et al.* (2001) befinden sich selbst in Wolken- und Nebeltröpfchen Huminstoffe. Hieraus folgt, dass organische Verbindungen wichtige Bestandteile atmosphärischer Aerosole repräsentieren, die

ubiquitär in der Atmosphäre verteilt sind (Jacobson *et al.*, 2000; Middlebrook *et al.*, 1998, Murphy und Thomson, 1997).

Ein weiterer Bestandteil von mineralischen Aerosolen ist Eisen, das bisher weitestgehend als äolische Nährstoffquelle für ozeanisches Phytoplankton untersucht wurde (Behrenfeld *et al.*, 1995; Wingenter *et al.*, 2004). Wichtig im Hinblick auf die abiotischen Reaktionen ist die Wasserlöslichkeit des äolischen Eisens, die prinzipiell relativ niedrig (<1 bis 2%) (Jickells, 2001) ist, aber auch durchaus höhere Werte annehmen kann (Hand *et al.*, 2004). Weitere Faktoren, die die Eisenlöslichkeit beeinflussen, sind Photochemie und der Säuregrad, speziell während der durch Aerosole beeinflussten Wolkenbildung (Jickells, 2001). Außerdem können organische Komplexbildung oder mikrobielle Prozesse auch eine Rolle spielen (Jickells, 2001; Griffin, 2003). Insgesamt ist die Chemie und Mikrobiologie von Aerosolen aber noch nicht hinreichend untersucht, um genauere Angaben machen zu können.

Werden diese mineralischen Aerosole in Form eines Staubsturms mit dem Wind über die Ozeane verfrachtet, so können sie sich mit marinen Aerosolen, die hauptsächlich aus Na^+ und Cl^- bestehen, aber auch andere Halogenide, Sulfate, Karbonate, Wasserstoffperoxid und organische Bestandteile beinhalten, durchmischen. Sie können außerdem durch Deposition direkt in den Ozean eingetragen werden. Für die abiotische Bildung halogener Kohlenwasserstoffe sind nun zwei Szenarien denkbar:

➤ Atmosphäre

Die Reaktion könnte in der Atmosphäre an den Partikeloberflächen stattfinden. Wie oben schon erwähnt sind Halogenide in der marinen Atmosphäre in Form von Aerosolen vorhanden. Atmosphärisches Wasserstoffperoxid oder OH-Radikale, die von Staubpartikeln aufgenommen werden (Bian und Zender, 2003) könnten als Oxidationsmittel dienen. Weiterhin ist, wie oben schon erwähnt, nachweisbar, dass Staubpartikel verschiedenste Kohlenwasserstoffe beinhalten können (Falkovich und Rudich, 2001; Lee *et al.*, 2002; Usher *et al.*, 2003). Die notwendigen Komponenten zur Bildung halogener Kohlenwasserstoffe wären somit an den Partikeloberflächen vorhanden.

➤ Ozean

Die halogenierten Kohlenwasserstoffe werden nach Deposition des mineralischen Aerosols in den oberen Wasserschichten gebildet, was bei einer Verweilzeit des Aerosols in diesen Schichten von mehreren Tagen (Jickells, 1999) weitaus wahrscheinlicher ist. Auch im Meerwasser sind Halogenide und organische Moleküle in gelöster Form verfügbar. Der Vorteil gegenüber dem oben beschriebenen Szenario wäre das Vorhandensein der Komponenten in wässriger Lösung, was bei turbulenter Durchmischung der oberen Wasserschichten dem Reaktionsablauf zugute käme.

1.2.2. Senken

Im Folgenden werden die terrestrischen Senken für halogenierte Kohlenwasserstoffe vorgestellt.

Für atmosphärisches Methylbromid und Methylchlorid sind in Böden vorkommende **Mikroorganismen** eine signifikante Senke. Im Fall von Methyljodid stellt allerdings die Photolyse in der Atmosphäre einen schnelleren Zersetzungsprozess dar.

Generell werden die höchsten Abbauraten von CH_3Br durch aerobe mikrobielle Prozesse in feuchten Böden mit einem hohen Anteil an organischem Kohlenstoff erreicht (Shorter *et al.*, 1995; Hines *et al.*, 1998). Ein limitierender Faktor ist im Fall von Ackerböden der gemäßigten Breiten, borealen und tropischen Böden allerdings die Diffusion von CH_3Br in den Boden hinein, ganz im Gegenteil zu Wald-, Busch- oder Graslandschaften der gemäßigten Breiten (Shorter *et al.*, 1995).

Der mikrobielle Abbau von CH_3Cl kann im Boden aerob oder anaerob ablaufen, wobei es Bakterien gibt, die die leichtflüchtigen Organohalogene als ihre einzige Energiequelle nutzen (Hartmans, *et al.*, 1986; Traunecker *et al.*, 1991; Doronina *et al.*, 1996; Doronina und Trotsenko, 1997; Vannelli *et al.*, 1998; Connell Hancock *et al.*, 1998; Coulter *et al.*, 1999; McDonald *et al.*, 2001; McAnulla *et al.*, 2001), oder aber es besteht ein Co-Metabolismus von CH_3Br und CH_3Cl (Stirling und Dalton, 1979; Keuning *et al.*, 1985; Rasche *et al.* 1990; Oremland *et al.*, 1994; Han und Semrau, 2000). Im Vergleich zu CH_3Br ist der Boden selbst als Senke für CH_3Cl noch relativ wenig untersucht. Es existieren Arbeiten über Böden des Regenwaldes und Böden der Tundra und des arktischen Grasslandes (Khalil und Rasmussen, 2000), was aber noch weitaus zu wenig ist, um den globalen Abbau von CH_3Cl in Böden abzuschätzen.

Weiterhin tragen **höhere Pflanzen** und **Pilze** zum Abbau der Organohalogene bei. Sowohl Nadel- als auch Laubbäume reduzieren über ihre Blätter und Nadeln die Konzentration von CH_3Br in ihrer Umgebungsluft deutlich (Jeffers *et al.*, 1998). Bei den holzabbauenden Pilzen kommt es vor, dass selbst produziertes Methylchlorid dem Metabolismus als Methylgruppendonor wieder zugeführt wird (Harper *et al.*, 1989). Außerdem wird CH_3Cl von einigen Pilzen zur Synthese von aromatischen Strukturen benötigt (Harper *et al.*, 1990).

1.3. Organohalogenverbindungen in den Ozeanen

Durch die hohen Konzentrationen der Halogene im Meerwasser ist es nicht verwunderlich, dass ein großer Teil der natürlich gebildeten Organohalogenverbindungen in den Ozeanen produziert wird. Die entsprechenden Quellen und Senken werden in diesem Kapitel vorgestellt.

1.3.1. Quellen

Marine Pflanzen wie **Makroalgen** und Phytoplankton produzieren halogenierte Kohlenwasserstoffe als chemische Verteidigung gegen Bakterien, Fressfeinde und Fäulnis. Auch hier beginnt die Produktion bei Halomethanen wie CH_3Cl , CH_3Br , CH_3I , CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 , CH_2I_2 , CHCl_3 , CHBr_3 , CHI_3 , CCl_4 , CBr_4 , CH_2ClBr , CH_2ClI , CH_2BrI , CHBr_2Cl , CHBrI_2 , CHBrClI , CHBr_2I oder CHBrCl_2 (Gribble, 1996; Carpenter *et al.*, 1999; Abrahamsson *et al.*, 2003). Gerade die Spezies *Macrocystis pyrifera* (Seetang) produziert vor der Kalifornischen Küste beträchtliche Mengen an CH_3Cl , CH_3Br und CH_3I (Manley und Dastoor, 1987). Weiteren Seetang-Spezies und anderen Makroalgen wie Braun-, Grün- und Rotalgen konnte die Produktion von den Monohalomethanen nachgewiesen werden (Manley *et al.*, 1992), wobei die Abgabe bei Seetang (Kelp) generell höher ist als bei anderen Algenarten (Nightingale *et al.*, 1995). Wie zusätzlich gezeigt werden konnte, produzieren Spezies der polaren Breiten nur ungefähr halb so viel CH_3I wie subtropische Algenarten (Giese *et al.*, 1999). In der Literatur finden sich weiterhin zahlreiche Studien über verschiedenste Algenarten in unterschiedlichen Klimazonen (Manley *et al.*, 1992; Schall *et al.*, 1994; Itoh *et al.*, 1997; Laturus *et al.*, 1998; Giese *et al.*, 1999; Baker *et al.*, 2001).

Auch Diatomeen, Dinoflagellaten und Mikroalgen, zusammengefasst als **Phytoplankton**, können Organohalogenverbindungen produzieren (Scarratt und Moore, 1996; Itoh *et al.*, 1997; Manley und de la Cuèsta, 1997; Sæmundsdóttir und Matrai, 1998; Scarratt und Moore, 1999). Gerade für CH_3Br scheint eine küstennahe Emission in gemäßigten Klimazonen auf das Vorkommen von Phytoplankton zurückzuführen zu sein (Scarratt und Moore, 1999). Weitere Studien an verschiedenen Arten von Mikroalgen (Sæmundsdóttir und Matrai, 1998) haben gezeigt, dass gerade die küstengebundenen Arten mehr CH_3Br produzieren, als jene, die auch im offenen Meer zu finden sind. Außerdem konnte von Baker *et al.* (1999) ein Zusammenhang zwischen der Algenblüte in der Nordsee und der Methylbromid-Konzentration festgestellt werden.

Abgesehen von den Halomethanen werden von marinen Organismen eine ganze Reihe von Haloalkanen ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{I}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{Br}$, u.s.w.) und auch relativ komplexe Organohalogenverbindungen produziert (Oxachamigren oder 3-epi-dehydrothyriferol (Brito *et al.*, 2002; Souto *et al.*, 2002)).

Auch **Schwämme** und verschiedene **marine Tierarten**, wie Chordatiere, Nacktschnecken, Gorgonien-Korallen, Bryozoen und Seehasen enthalten eine Vielzahl von Organohalogenverbindungen (Gribble, 1996; 1999), deren Funktion der Schutz der Organismen vor

Fressfeinden oder vor Fäulnis durch Bakterien und Pilze darstellt. An dieser Stelle sei auf weiterführende Literatur verwiesen (Gribble 2004), da diese Stoffe in Bezug auf globale Kreisläufe eine eher untergeordnete Rolle spielen.

Im Fall von CH_3Cl sind allerdings **abiotische Reaktionen** wie z.B. der Angriff von Cl^- auf biologisch gebildetes CH_3Br und CH_3I (Zafiriou, 1975) oder Dimethylsulfonium-Verbindungen (White, 1982) verantwortlich für den größten Teil der marinen Produktion (Moore *et al.*, 1996).

Ebenso entsteht CH_3I größtenteils auf abiotischem Weg durch photochemische Reaktionen. Wahrscheinlich reagieren Methyl-Radikale, die aus der Photolyse von Huminstoffen entstehen, mit I-Atomen, die wiederum aus der photochemischen Oxidation von I^- im Meerwasser hervorgegangen sind (Moore und Zafiriou, 1994). Diese Theorie wird durch die Beobachtung gestützt, daß die Oberflächentemperatur des Wassers mit der atmosphärischen Konzentration von CH_3I über hohe, mittlere und niedrige Breiten korreliert (Yokouchi *et al.*, 2001).

1.3.2. Senken

Gleichzeitig zur Emission von halogenierten Kohlenwasserstoffen findet in den Ozeanen ein Abbau, bzw. eine Aufnahme dieser Verbindungen statt.

So stellen zum Beispiel die kalten Wasserkörper nördlich 50°N eine Senke für CH_3Cl dar (Tait *et al.*, 1994; Moore *et al.*, 1996). Weiterhin wird CH_3Br **abiotisch** über Hydrolyse oder Austauschprozesse mit Chlorid abgebaut, wobei die zuletzt erwähnte Reaktion 5 bis 10 Mal häufiger eintritt, als die erste (Kurylo und Rodriguez, 1999). Hinzu kommt ein **bakterieller** Abbau von Methylbromid, der relativ zum abiotischen Abbau als eher gering eingestuft wird. Jedoch könnte er in kalten Wassermassen mit hoher biologischer Produktivität im Gegensatz zur rein chemischen Reaktion durchaus begünstigt sein (King und Saltzmann, 1997).

1.4. Organohalogenverbindungen in der Atmosphäre

Im Fokus dieses Kapitels stehen die Quellen und Senken der Organohalogene in der Atmosphäre. Viele Quellen von halogenierten Kohlenwasserstoffen, die zum atmosphärischen Budget der leichtflüchtigen Verbindungen beitragen sind in den vorangegangenen Kapiteln schon vorgestellt worden und werden an dieser Stelle nicht noch einmal wiederholt.

1.4.1. Quellen

Der **anthropogene Eintrag** von flüchtigen Organohalogenverbindungen in die Atmosphäre ist im Vergleich zu den natürlichen Quellen gering. Die Verbrennung von Kohle liefert nur kleine Mengen an CH_3Cl , und dessen Freisetzung durch die Industrie beträgt nicht mehr als 0,2% der gesamten Emissionen (McCulloch *et al.*, 1999). Da CH_3Br als Kühlmittel und Fungizid genutzt wurde ist dessen anthropogener Eintrag in die Umwelt allerdings durchaus signifikant (Miller, 1996). Auch Abgase aus Fahrzeugen können Methylbromid enthalten (Baker *et al.*, 1998). Der Eintrag von CH_3I in die Atmosphäre ist jedoch vernachlässigbar klein.

Waldbrände, seien sie durch den Menschen oder durch natürliche Vorgänge ausgelöst, stellen eine der größten Quellen von halogenierten Kohlenwasserstoffen dar. Vor allem CH_3Cl (Reinhardt und Ward, 1995; Rudolph *et al.*, 1995) und CH_3Br (Yvon-Lewis und Butler, 1997) werden auf diesem Weg freigesetzt. Die geringe Konzentration von Iodid in der Biomasse allgemein ist ein limitierender Faktor bei der Umsetzung zu CH_3I , daher ist in diesem Fall der Beitrag zum globalen Budget eher gering (Andreae *et al.*, 1996). Weiterhin werden auch Dioxine (Bumb *et al.*, 1980; Nestruck und Lamparski, 1982; Clement *et al.*, 1985; Sheffield, 1985; Rappe, 1996) und polychlorierte Dibenzofurane produziert und lassen sich wahrscheinlich auch als Ablagerungen in Böden und Sedimenten wiederfinden (Gaus *et al.*, 2001a, 2001b; Green *et al.*, 2001; Prange *et al.*, 2002).

Auch **vulkanische Emissionen** enthalten eine Anzahl von Organohalogenverbindungen. In Kamchatka konnten u.a. Chloroform, CCl_4 und verschiedene CFCs nachgewiesen werden (Isidorov *et al.*, 1993a, 1993b). Während des Ausbruchs des Mount St. Helens im Jahre 1980 konnten auch CH_3Cl , CH_3Br und CH_3I identifiziert werden (Rasmussen *et al.*, 1982). Die geogene Entstehung der halogenierten Kohlenwasserstoffe hängt wahrscheinlich von Druck, Temperatur und den geologischen Gegebenheiten im Inneren eines Vulkans ab (Isidorov, 1990).

1.4.2. Senken

Der atmosphärische Abbau von CH_3Cl und wahrscheinlich auch von CH_3Br läuft über eine Reaktion mit durch **Photodissoziation** entstandenen OH-Radikalen ab. Da die Konzentration der OH-Radikale vom Äquator zu den Polen hin abnimmt, ergeben sich Lebensdauern von 0,8 Jahren in den Tropen

bis zu 12 Jahren an den Polen. Eine andere abiotische Senke für CH_3Cl stellt die Reaktion mit dem Cl -Radikal in der marinen Grenzschicht dar (Khalil und Rasmussen, 1999; Keene *et al.*, 1996). Für atmosphärisches CH_3Br ist außerdem der **Ozean** eine bedeutende Senke (King und Saltzmann, 1997). Im Fall von CH_3I findet der Abbau über Photolyse statt (Roehl *et al.*, 1997).

1.5. Zusammenfassung der Quellen und Senken

Es zeigt sich, dass sowohl die natürliche Produktion von Organohalogenverbindungen als auch deren Abbau unterschiedlichsten Prozessen unterliegen, die sich einerseits in situ überlagern können und außerdem in starker Abhängigkeit zu den regionalen Umweltbedingungen stehen. Weiterhin wird deutlich, dass die verschiedenen Umweltmedien durch Abgabe und Aufnahme der halogenierten Kohlenwasserstoffe eng miteinander verknüpft sind. Eine Bilanzierung der Prozesse stellt daher durchaus eine große Herausforderung dar.

In den folgenden grafischen Übersichten (Abb. 1.10. und 1.11.) nach Harper und Hamilton (2003) sind noch einmal die oben genannten Prozesse in Hinblick auf die Monohalomethane zusammengefasst:

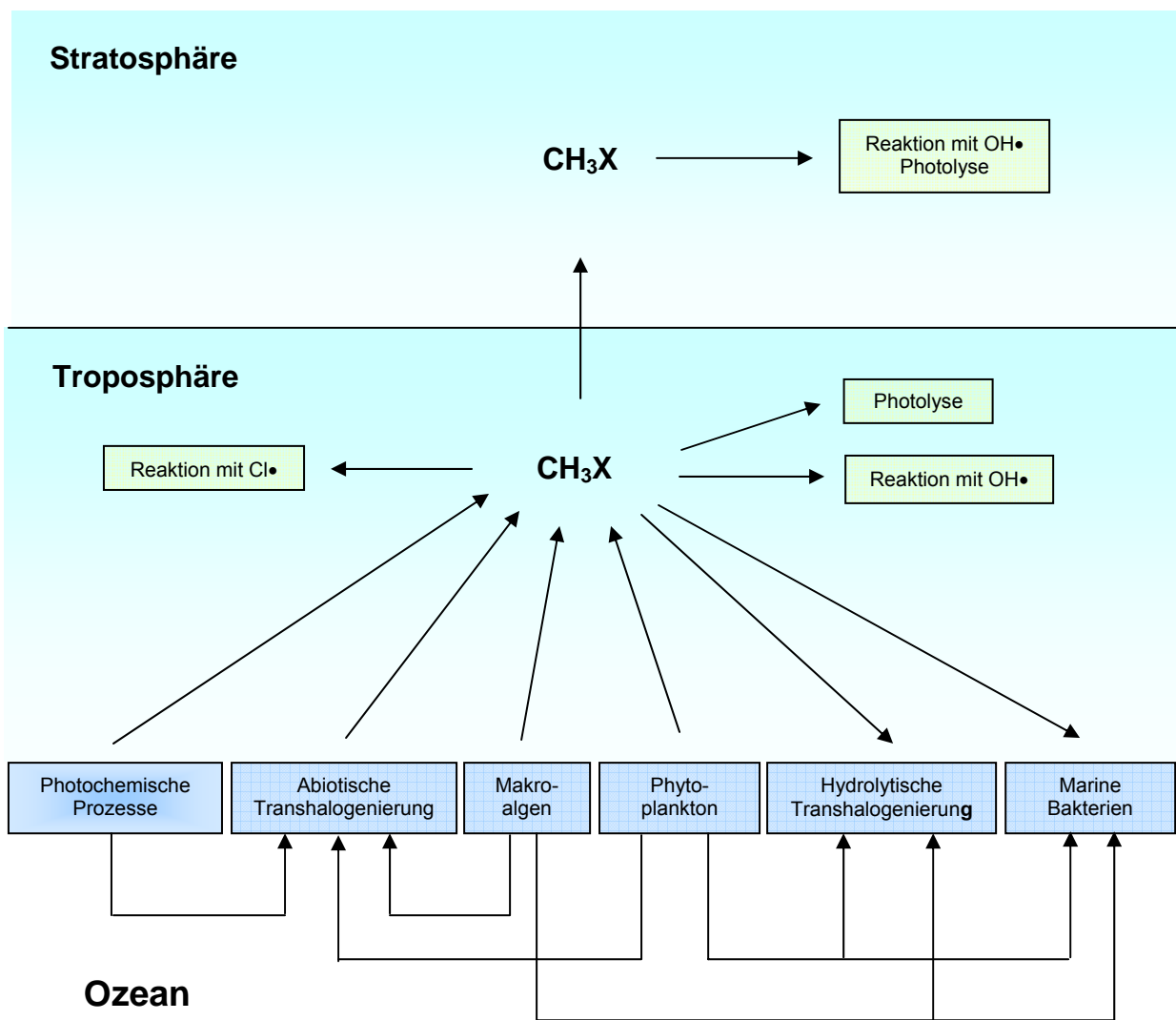


Abb. 1.10. : Quellen und Senken der Monohalomethane in Bezug auf den Ozean

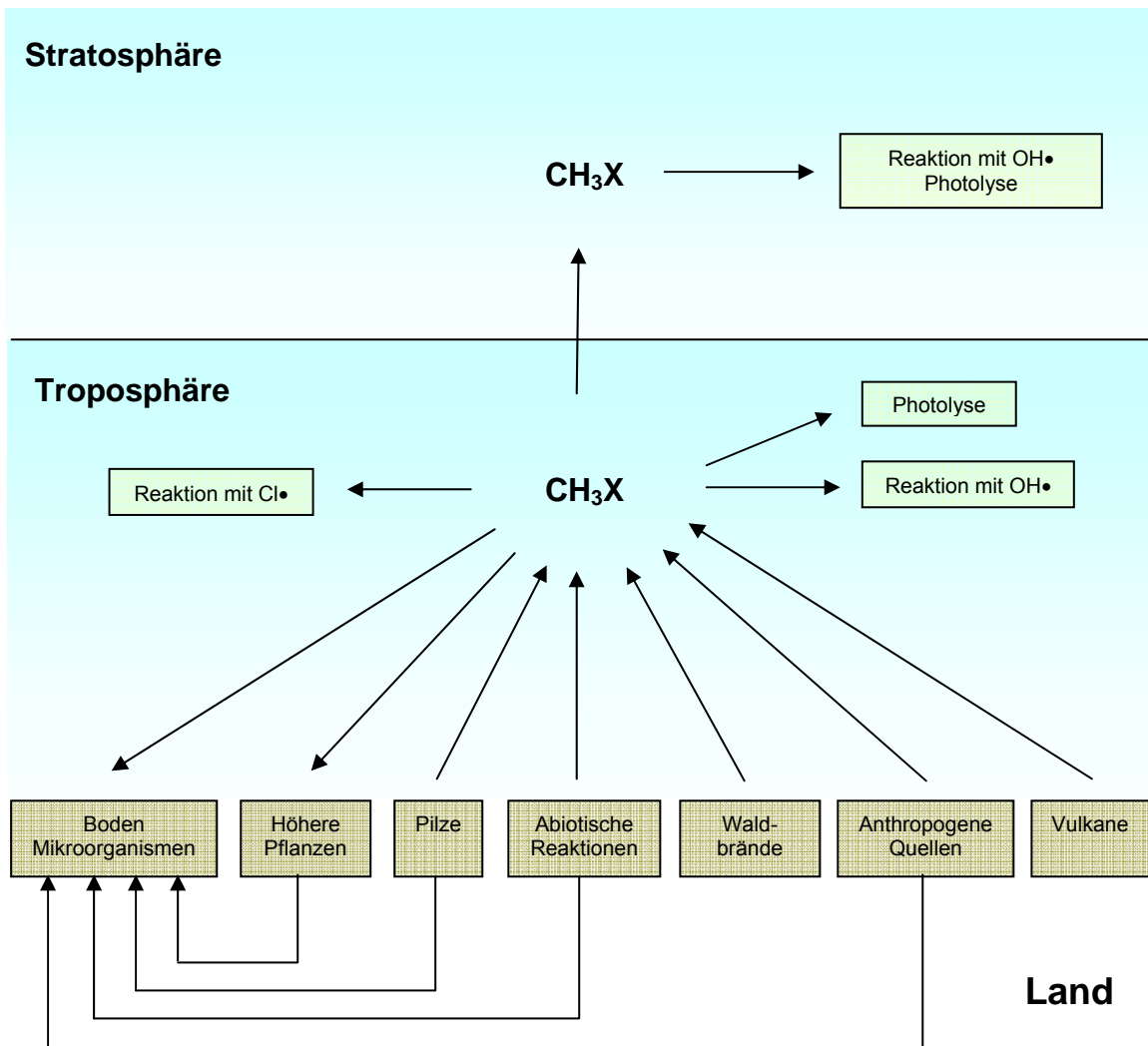


Abb. 1.11. : Quellen und Senken der Monohalomethane in Bezug auf die Kontinente.

Wie eingangs schon erwähnt, sind die Quantifizierung der Flüsse der Organohalogene und die Aufstellung eines globalen Budgets nicht trivial. Aufgrund der Komplexität der beteiligten Prozesse und der Abhängigkeit von regionalen Gegebenheiten ist die Extrapolation der Ergebnisse aus dem Feld oder dem Labor auf globale Maßstäbe oft schwierig. Je nach verwendeter Methode findet man in der Literatur dementsprechend teilweise recht unterschiedliche Angaben.

In den folgenden Tabellen (Tab. 1.1. bis 1.3.) sind einige Daten zu den Quellen und Senken für CH_3Cl , CH_3Br und CH_3I zusammengefasst.

Verbindung	Quelle	Tonnen / Jahr	Referenz
CH₃Cl	Tropische Pflanzen	820.000	Yokouchi <i>et al.</i> , 2002
	Brände	910.000	Lobert <i>et al.</i> , 1999
	Ozeane	650.000	Khalil <i>et al.</i> , 1999
	Ozeane	600.000	Baker <i>et al.</i> , 2001
	Ozeane	400.000	Moore <i>et al.</i> , 1996b
	Salzmarschen	170.000	Rhew <i>et al.</i> , 2000
	holzabbauende Pilze	160.000	Wating & Harper, 1998
	Terrestrisch	140.000	Khalil <i>et al.</i> , 1999
	Verbrennung Kohle	107.000	Keene <i>et al.</i> , 1999
	Verbrennung Kohle	105.000	McCulloch <i>et al.</i> , 1999
	Wälder	85.000	Dimmer <i>et al.</i> , 2000
	Feuchtgebiete	48.000	Varner <i>et al.</i> , 1999
	Verbrennung	46.000	Keene <i>et al.</i> , 1999
	Verbrennung	45.000	McCulloch <i>et al.</i> , 1999
	Buschlandschaften	15.000	Rhew <i>et al.</i> , 2000
	Industrie	10.000	Keene <i>et al.</i> , 1999
	Torfmoore	5.500	Dimmer <i>et al.</i> , 2000
	Reisfelder	5.300	Redecker & Cicerone, 2004
	Macroalgen	2.000	Manley & Dastoor, 1987
	Macroalgen	140	Baker <i>et al.</i> , 2001
Vulkane	78	Schwandner <i>et al.</i> , 2004	
	Senken	4.500.000 - 5.500.000	Khalil <i>et al.</i> , 1999 Khalil & Rasmussen, 2000

Tab. 1.1. : Quellen und Senken für Methylchlorid

Verbindung	Quelle	Tonnen / Jahr	Referenz
CH ₃ Br	Ozeane	56.000	Yvon-Lewis & Butler, 1997
	Anthropogen	46.000	Yvon-Lewis & Butler, 1997
	Waldbrände	20.000	Yvon-Lewis & Butler, 1997
	Salzmarschen	14.000	Rhew <i>et al.</i> , 2000
	Feuchtgebiete	4.600	Varner <i>et al.</i> , 1999
	Reisfelder	3.500	Redecker & Cicerone, 2004
	holzabbauende Pilze	1.700	Lee-Taylor & Holland, 2000
	Torfmoore	900	Dimmer <i>et al.</i> , 2000
	Buschlandschaften	700	Rhew <i>et al.</i> , 2000
	Makroalgen	100	Manley & Dastoor, 1987
	Makroalgen	56	Baker <i>et al.</i> , 2001
	Schädlingsbekämpfung	47	Miller, 1996
	Abgase	1,5	Baker <i>et al.</i> , 1998
Vulkane	1	Schwandner <i>et al.</i> , 2004	
Senken		112.000 - 454.000	Kurylo & Rodriguez, 1999

Tab. 1.2. : Quellen und Senken für Methylbromid

Verbindung	Quelle	Tonnen / Jahr	Referenz
CH ₃ I	Ozeane	150.000 - 1.500.000	Campos <i>et al.</i> , 1996
	Reisfelder	90.000	Redecker <i>et al.</i> , 2000
	Reisfelder	72.000	Redecker & Cicerone, 2004
	Torfe	1.400	Dimmer <i>et al.</i> , 2000
	Makroalgen	280	Baker <i>et al.</i> , 2001
	Brände	8	Andreae <i>et al.</i> , 1996
	Vulkane	1,4	Schwandner <i>et al.</i> , 2004
	Makroalgen	0,9	Giese <i>et al.</i> , 1999
Senken		1.000.000 - 2.000.000	Chameides & Davis, 1980 Solomon <i>et al.</i> , 1994

Tab. 1.3. : Quellen und Senken für Methylchlorid

Abschließend bleibt anzumerken, dass sich auch aus diesen Daten eine Diskrepanz zwischen Quellen und Senken ergibt (vergl. Abb. 1.4.), was zu der Annahme führt, dass weitere, bisher unentdeckte Quellen für die Monohalomethane existieren müssen.

Vor diesem Hintergrund liegt ein Augenmerk vor allem auf den bisher wenig untersuchten abiotischen Bildungsprozessen in Böden. Schon auf regionaler Ebene ergeben sich deutliche Unterschiede zwischen den Eigenschaften verschiedener Bodenarten. Dementsprechend besitzen sie unterschiedliche Potenziale zur abiotischen Bildung von Organohalogen-verbindungen. Um nun den globalen Einfluss des Systems „Boden“ in Hinsicht auf die abiotischen Redoxprozesse genauer abschätzen zu können, besteht also durchaus die Notwendigkeit sich eingehender mit den verschiedenen Parametern zu beschäftigen, die diese beeinflussen. Hierzu zählen einmal die organischen Vorläuferverbindungen, dann die Halogenide und natürlich die entsprechenden Redox-Mittel.

1.6. Zielsetzung

Aus vorangegangenen Arbeiten zur abiotischen Bildung von halogenierten Kohlenwasserstoffen unter Laborbedingungen und in Böden ist hervorgegangen, dass leichtflüchtige Organohalogene durch Reaktionen von phenolischen Modellsubstanzen mit Fe(III) und/oder Wasserstoffperoxid und Halogenid gebildet werden können (Keppler, 2000). Weiterhin konnte durch derartige Modellansätze die Entstehung von halogenierten Essigsäuren gezeigt werden (Fahimi, 2003). Hinzu kommt, dass jeweils auch natürliche Bodenproben mit positivem Befund auf die abiotische Entstehung entsprechender Verbindungen untersucht worden sind.

Um an die oben genannten Ergebnisse anzuknüpfen ergibt sich für die vorliegende Arbeit folgende Fragestellung:

- ***Können redox-sensitive Metalle wie Mangan, Kupfer und Quecksilber ebenso wie Eisen zur abiotischen Bildung der Monohalomethane beitragen?***
- ***Welche Bedeutung kommt diesen Metallen im Vergleich mit Eisen zu?***
- ***Kann eine abiotische Bildung leichtflüchtiger Organohalogenverbindungen auch in mineralischen Staubproben nachgewiesen werden?***

Um diese Fragen zu klären werden zunächst verschiedene Batch-Experimente unter Einsatz von Modellsubstanzen analog zu den oben genannten Arbeiten durchgeführt. Hierbei steht die Untersuchung der Abhängigkeit der Reaktion von der Konzentration der Metalle Mangan, Kupfer und Quecksilber im Vordergrund. Die Analyse der leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe findet mittels Headspace GC-ECD und Headspace GC-MS (Purge and Trap) statt.

Hinzu kommt die Untersuchung des Feinkornanteils von vierzehn Bodenproben einer ariden Klimazone, die unter periodischem Einfluss von Staubstürmen der Sahara steht (Lanzarote). Nach der Charakterisierung der Proben soll auch hier mit Hilfe von Headspace GC-ECD- und Headspace GC-MS-Messungen festgestellt werden, unter welchen Bedingungen Organohalogene abiotisch gebildet werden können. Besonderes Interesse gilt der Feinfraktion der Proben, da dieser mineralische Staub eine bisher nicht untersuchte Schnittstelle von Boden und Atmosphäre darstellt.

2. Die abiotische Bildung von Organohalogenen

Im Mittelpunkt dieses Kapitels steht eine Einführung in die Konzeption der Versuchsreihen mit Modellsubstanzen und die entsprechende Analytik. Die Untersuchungen der natürlichen Bodenproben werden ab Kapitel 4 behandelt.

2.1. Der Boden als chemisches Modell

Zur Durchführung der Versuche im Labormaßstab wird das vielschichtige System „Boden“ zunächst auf einzelne Modell-Bestandteile (organische Verbindungen, Metalle, Halogenide) begrenzt. Diese Maßnahme ermöglicht eine einfache Kontrolle der einzelnen Parameter und die Beobachtung von Abhängigkeiten. Das in Kapitel 1.2.1. vorgestellte Reaktionsschema wird in Hinblick auf die Versuchsreihen als Grundprinzip angenommen.

Zum einen wird zur abiotischen Bildung von halogenierten Kohlenwasserstoffen in Böden eine Quelle für organische Verbindungen benötigt. In Böden umfasst die organische Substanz alle abgestorbenen pflanzlichen und tierischen Stoffe und deren Umwandlungsprodukte. Das können sowohl makroskopisch erkennbare Streustoffe, als auch stark umgewandelte, hochmolekulare Huminstoffe (s. Abb. 2.1.) sein.

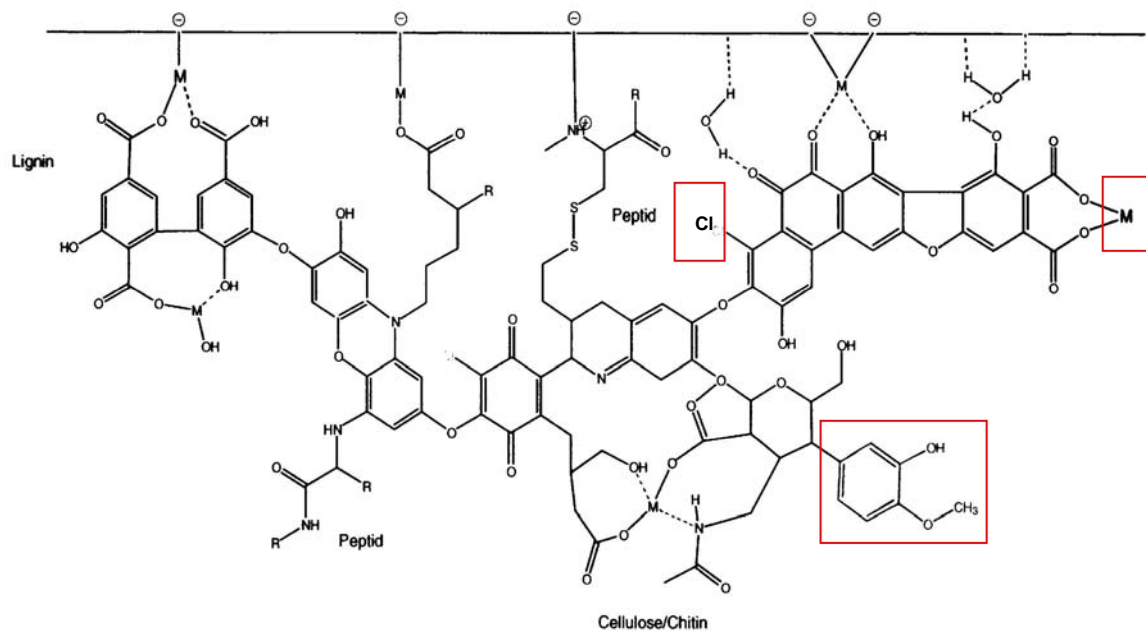
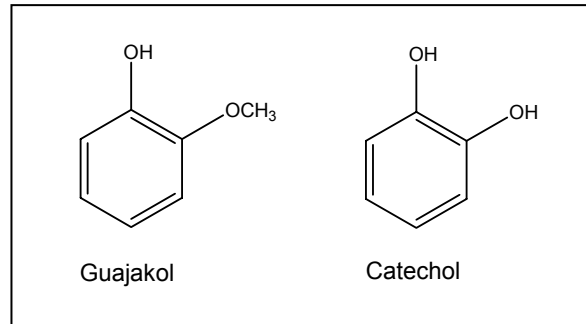


Abb. 2.1.: Struktureller Aufbau eines Huminstoffmoleküls (nach Keppler, 2000)

Im Zuge der Versuche werden phenolische Verbindungen wie Guajakol und Catechol (siehe Abb. 2.2.) verwendet, die im komplexen Huminstoff-Molekül enthalten sind. Sie sind so ausgewählt, dass ihre funktionellen Gruppen die erwartete Reaktion unterstützen. Außerdem kam während einer der Versuchsreihen auch Huminsäure als Modellsubstanz zum Einsatz.

Abb. 2.2. : Während der Versuchsreihen eingesetzte Modellsubstanzen Guajakol und Catechol



Aus Abb. 2.1. geht zudem hervor, dass auch Metalle (M) in Huminstoffe eingebunden sind, die während des mikrobiellen Abbaus der organischen Substanz, der Mineralisierung, freigesetzt werden. Eisen, Mangan und Kupfer sind zum Beispiel wichtige Spurennährelemente für verschiedene Pflanzen, können aber während der abiotischen Bildung halogenierter Kohlenwasserstoffe als Redox-Mittel wirken. Die geogenen Grundgehalte liegen in Böden für Eisen zwischen 0,2 und 5%, für Mangan zwischen 40 und 1000 mg/kg, für Kupfer zwischen 2 und 40 mg/kg und für Quecksilber zwischen 0,02 und 0,2 mg/kg (Scheffer und Schachtschabel, 2002). Während der Modellversuche wurden diese Metalle weitestgehend als lösliche Salze, aber auch in mineralischer Form verwendet.

Die letzte für die Reaktion benötigte Komponente ist das Halogenid. In Böden des humiden Klimabereichs bewegen sich zum Beispiel die Chlorid-Konzentrationen zwischen 2 und 200 mg/kg (Scheffer und Schachtschabel, 2002). Diese relativ geringen Werte liegen in der guten Löslichkeit, und des daraus resultierenden schnellen Abtransports des Chlorids begründet. Unter arideren klimatischen Bedingungen kann Cl⁻ aber durchaus auch angereichert werden. Ferner weisen beispielsweise Salzmarschen hohe Halogenid-Gehalte auf. Der Einfluss regionaler Umweltfaktoren ist in diesem Fall also durchaus bedeutend. Für die Modellansätze kamen Kaliumchlorid, Kaliumbromid, Kaliumjodid, aber auch Kaliumjodat zum Einsatz.

Im Folgenden sind die für die Modellansätze und die Standards benutzten Chemikalien und Labormaterialien aufgelistet.

Standardlösungen

- 1) Methyljodid (99% Merck)
Ethyljodid (99% Aldrich)
i-Propyljodid (99% Aldrich)
n-Propyljodid (99% Aldrich)
Butyljodid (99% Aldrich)
- 2) Vinylbromid (99% Aldrich)
Ethylbromid (99% Aldrich)
n-Propylbromid (99% Aldrich)
i-Propylbromid (99% Aldrich)
n-Butylbromid (99% Aldrich)
- 3) Dichlormethan (99% Aldrich)
Dichlorethan (99% Aldrich)
1,1-Dichlorethen (99% Aldrich)
cis-1,2-Dichlorethen (99% Aldrich)
trans-1,2-Dichlorethen (>97% Fluka)
- 4) VOC-Mix 20 (200mg/L, Ehrenstorfer)
- 5) VOC-Mix 21 (200mg/L, Ehrenstorfer)

Modellsubstanzen

- Guajakol (98% Aldrich / >98% Fluka)
Catechol (99+% Lancaster)
Huminsäure (Fluka)
- Kaliumjodid (p.A. Merck)
Kaliumiodat (99,5% Ferak)
Kaliumbromid (p.A. Merck)
Kaliumchlorid (p.A. Merck)
- Braunstein (99,999% Aldrich)
Mangan(III)-Acetat (97% Aldrich)
Kupfer(II)-Chlorid (97% Aldrich)
Eisen(III)-Chlorid (98% Fluka)
Eisen(III)-Sulfat (>76% Fluka)
Quecksilber(II)-Chlorid ($\geq 99,5\%$ Fluka)
Wasserstoffperoxid (30% p.A. neoLab)

Labormaterialien

- Rollrandflächen (klar, 22,5 x 75 mm (20 ml); Fa. Trott, Chromatographie-Zubehör)
Magnetische Bördekkappen (Fa. Trott, Chromatographie-Zubehör)
Messzylinder (10 ml; Fa. Merck)
Messkolben (10 und 20 ml; Fa. Merck)
Pipetten (10 ml, Fa. Hirschmann; 20 bis 200 μ l und 100 bis 1000 μ l, Fa. Eppendorf)
Feinwaage (BP221S, Fa. Sartorius)

2.2. Konzeption der Versuchsansätze

Um die abiotische Bildung von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen in Modellversuchen nachzuweisen, wurden verschiedene Ansätze in Tripletts in mit bidestilliertem Wasser (Milli-Q) gespülten Rollrandflaschen vorbereitet. Es wurden ein Oxidationsmittel (Eisen, Mangan, Kupfer oder Quecksilber) und ein Salz als Halogenid-Quelle (KI, KIO₃, KBr, KCl) eingewogen, welche mit Milli-Q Wasser auf ein Volumen von 10ml aufgefüllt wurden. Nun wurde die meist flüssig vorliegende organische Modellsubstanz (Guajakol, Catechol, 2,4-Dichlorphenol oder Huminsäure) zugefügt, um die Reaktion zu starten. Anschließend erfolgte ein zügiges Verschließen der Gefäße mit Bördekkappen. Je nach angewandeter Meßmethode wurden die Ansätze zunächst 24h stehen gelassen oder eine Stunde im beheizten Agitator geschüttelt.

Um die Einfluss der einzelnen Komponenten auf die Stärke der Reaktion abschätzen zu können, wurde während der Messreihen die Konzentration jeweils eines Reaktionspartners variiert, so dass die Ergebnisse anschließend in Abhängigkeit dieser Substanz dargestellt werden konnten. Außerdem wurden Versuchsreihen angesetzt, die Aufschluss über die Wirkung der verschiedenen Oxidationsmittel geben sollten und es wurde die Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Reaktion geprüft.

Die benötigten Standards wurden über mehrere Verdünnungsschritte entweder aus den entsprechenden Einzelsubstanzen oder einer kommerziell erhältlichen Mischung leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe (VOC Mix) hergestellt. Die zur Quantifizierung gemessenen Konzentrationen lagen je nach Methode zwischen 2 und 100 ng pro Ansatz, d.h. pro 10 ml Wasser.

Ferner sind alle verwendeten Chemikalien, analog zu den Modellversuchen, einzeln gemessen worden, um eine Fehlinterpretationen von Peaks aus Kontaminationen zu vermeiden. Nicht immer resultierten diese Kontaminationen aus dem Alter oder einer Verschmutzung der verwendeten Substanzen, auch der Gebrauch von frischen Chemikalien führte teilweise zu zusätzlichen Peaks. Insofern war eine gänzliche Vermeidung dieses Phänomens nahezu unmöglich.

Hinzu kam eine regelmäßige Analyse von Blanks (10 ml H₂O), um die Hintergrundkonzentrationen zu beobachten.

Die folgende Tabelle (Tab. 2.1.) liefert einen Überblick über die durchgeführten Experimente

1	Oxidationsmittel		Modellsubstanz		Salz	
1	Mn(III)Ac	50 - 200 mg	Guajakol	2 mmol	KI	10 mmol
2	MnO ₂	5 - 100 mg	Guajakol	2 mmol	KI	10 mmol
3	Fe ₂ (SO ₄) ₃	5 - 200 mg	Guajakol	2 mmol	KI	10 mmol
4	CuCl ₂	5 - 200 mg	Guajakol	2 mmol	KI	10 mmol
5	HgCl ₂	50 - 200 mg	Guajakol	2 mmol	KI	10 mmol
6	MnO ₂	100 mg	Guajakol	2 mmol	KI	2,5; 5; 10 mmol
7	MnO ₂	100 mg	Guajakol	2 mmol	KI	10 mmol, zeitabh.
8	CuCl ₂	100 mg	Guajakol	0,5; 1; 1,5 mmol	KIO ₃	100 mg
9	CuCl ₂	100 mg	Guajakol	2 mmol	KIO ₃	50, 100, 150 mg
10	CuCl ₂	100 - 200 mg	Guajakol	2 mmol	KIO ₃	100 mg
11	HgCl ₂	1 mmol	Guajakol	2 mmol	KIO ₃	200 mg
12	Fe ₂ (SO ₄) ₃	1 mmol	Guajakol	2 mmol	KIO ₃	200 mg
13	MnO ₂	1 mmol	Guajakol	2 mmol	KIO ₃	200 mg
14	Mn(III)Ac	1 mmol	Guajakol	2 mmol	KIO ₃	200 mg
15	HgCl ₂	1 mmol	Guajakol	2 mmol	KI	10 mmol
16	Fe ₂ (SO ₄) ₃	1 mmol	Guajakol	2 mmol	KI	10 mmol
17	MnO ₂	1 mmol	Guajakol	2 mmol	KI	10 mmol
18	Mn(III)Ac	1 mmol	Guajakol	2 mmol	KI	10 mmol
19	CuCl ₂	100 mg	Guajakol	2 mmol	KIO ₃	100 mg, temperaturabh.
20	KIO ₃	100 mg	Guajakol	2 mmol		temperaturabh
21	Mn(III)Ac	100 - 200 mg	Guajakol	2 mmol	KBr	10 mmol
22	CuCl ₂	100 - 200 mg	Guajakol	2 mmol	KBr	10 mmol
23	Mn(III)Ac	100 - 200 mg	Guajakol	2 mmol	KCl	10 mmol
24	CuCl ₂	100 - 200 mg	Guajakol	2 mmol	KCl	10 mmol
25	CuCl ₂	100 mg	Guajakol	2 mmol	KIO ₃	100 mg, zeitabh.
26	CuCl ₂	100 mg	Guajakol	2 mmol	KIO ₃	100 mg, temperaturabh.
27	HgCl ₂	1 mmol	Catechol	2 mmol	KI	10 mmol
28	Mn(III)Ac	1 mmol	Catechol	2 mmol	KI	10 mmol
29	MnO ₂	1 mmol	Catechol	2 mmol	KI	10 mmol
30	CuCl ₂	1 mmol	Catechol	2 mmol	KI	10 mmol
31	Fe ₂ (SO ₄) ₃	1 mmol	Catechol	2 mmol	KI	10 mmol
32	HgCl ₂	1 mmol	Catechol	2 mmol	KIO ₃	100 mg
33	Mn(III)Ac	1 mmol	Catechol	2 mmol	KIO ₃	100 mg
34	MnO ₂	1 mmol	Catechol	2 mmol	KIO ₃	100 mg
35	CuCl ₂	1 mmol	Catechol	2 mmol	KIO ₃	100 mg
36	Fe ₂ (SO ₄) ₃	1 mmol	Catechol	2 mmol	KIO ₃	100 mg
37	CuCl ₂	100 mg	Huminsäure	100 mg	KIO ₄	100 mg

Tab. 2.1. : Übersicht über die Versuchsansätze

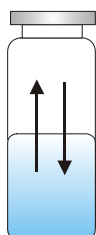
2.3. Analytik

In diesem Kapitel wird eine Übersicht über die für die Modellversuche eingesetzten Analyseverfahren gegeben. Hierbei handelt es sich generell um die Anwendung der Headspace Technik, einerseits mit einem GC-ECD, andererseits mit einem Purge and Trap GC-MS System.

2.3.1. Die Headspace Technik

Prinzipiell ist die Headspace Technik ein indirektes Analyseverfahren, da nicht die Lösung selbst, sondern der Gasraum darüber untersucht wird. Hierbei unterscheidet man zwischen der statischen und der dynamischen Methode, die beide im Folgenden vorgestellt werden.

Nach Ablauf der erwarteten Reaktion in der wässrigen Phase bildet sich im abgeschlossenen, statischen System des Headspace-Gefäßes ein thermodynamisches Gleichgewicht der Reaktionsprodukte zwischen flüssiger und gasförmiger Phase nach Henry's Law (Gl. 2-1) aus, wobei H die



$$H = \frac{C_g}{C_w} \quad (\text{Gl. 2-1})$$

Abb. 2.3. : Die Verteilung von Substanzen in flüssiger und gasförmiger Phase nach Henry's Law

Henry Konstante, also ein Verteilungskoeffizient, C_g die Konzentration in der Gasphase und C_w die Konzentration in der flüssigen Phase darstellt (Abb. 2.3.). Nach Einstellung des Gleichgewichtes bleibt die Konzentration der Stoffe in der Gasphase konstant, so dass ein Aliquot zur Analyse im Gaschromatographen mit Electron Capture Detector (GC-ECD) entnommen werden kann. Da eine lineare Beziehung zwischen den Konzentrationen der verschiedenen Phasen besteht, kann durch Messung der Gasphase direkt auf die

Konzentration der flüssigen Phase rückgeschlossen werden. Natürlich ist die Henry Konstante temperatur- und druckabhängig, was allerdings bei der Quantifizierung über die oben genannten Standardlösungen nicht ins Gewicht fällt, da alle Ansätze und Standards unter gleichen Bedingungen hergestellt und analysiert wurden. Zur Untersuchung der erwarteten Reaktionsprodukte, den halogenierten leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen, die sehr niedrige Siedepunkte besitzen (s.Tab. 8.1. im Anhang), bietet sich diese Methode natürlich an, da die Verbindungen größtenteils in der Gasphase vorliegen. Um das Gleichgewicht noch weiter zur Gasphase hin zu verschieben und eine Verringerung der Equilibrierungszeit sowie des benötigten Injektionsvolumens zu erreichen, wurden die Proben jeweils eine Stunde im beheizbaren Agitator des Autosamplers bei gleicher Temperatur (meistens 50°C) und Frequenz geschüttelt. Somit konnten relativ kleine Gasvolumina analysiert werden, was sich vorteilhaft auf die Erscheinung der resultierenden Peaks im Chromatogramm auswirkt. Weiterhin stellt der beheizbare Agitator eine Möglichkeit dar, alle Proben unter automatisiert gleichen Bedingungen zu inkubieren, womit sich der analytische Fehler verringern lässt.

Die Eingabe des Probenvolumens (bis zu 500µl, Split 1:10) in den angeschlossenen Gaschromatographen erfolgte über eine vom Autosampler (Combi PAL) gesteuerte Spritzendosierung. Auch hier ist die Automatisierung von Vorteil, um den analytischen Fehler zu verringern. Es kann bei der Entnahme allerdings auch zu unerwünschten Effekten, wie der Kondensation der Analyten an der Innenwand der Spritze oder einem Entweichen der Probe aus dem System kommen. Meistens sind diese Phänomene aber im Chromatogramm erkennbar.

Im Gegensatz zur statischen Headspace Technik, die für die Messungen mit dem GC-ECD eingesetzt wurde, kam für die Messungen im Gaschromatographen mit angeschlossenem Massenspektrometer (GC-MS) die dynamische Headspace Technik zum Einsatz. Die Versuchsansätze wurden zwar auch nach der in Kapitel 2.2. beschriebenen Methode angesetzt, die Analyten wurden in diesem Fall aber durch einen Purgegasstrom kontinuierlich aus dem Kopfraum des Gefäßes entfernt (s. Abb. 2.4.). Auf ein direktes Ausblasen der Substanzen aus der Probenlösung wurde verzichtet, um eine Kontamination der Gasleitungen mit nicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen zu vermeiden. Das im Vergleich zur statischen Methode viel größere Probenvolumen kann nicht direkt auf die Säule des Gaschromatographen aufgebracht werden, also erfolgt während des Ausblasens eine Aufkonzentration der Analyten auf einer mit flüssigem Stickstoff auf -90°C gekühlten Adsorptionsfalle. Anschließend verlässt das Purgegas das System über ein Entlüftungsventil. Zur anschließenden Desorption wird ein 6-Wege-Ventil in der Purge & Trap Einheit um 60° gedreht, und der Trägergasstrom nimmt nun den in Abbildung 2.4. rot gekennzeichneten Weg. Beim Passieren der auf 180°C erhitzten Adsorptionsfalle werden die leichtflüchtigen Stoffe wieder in den Gasstrom aufgenommen und in Richtung GC transportiert.

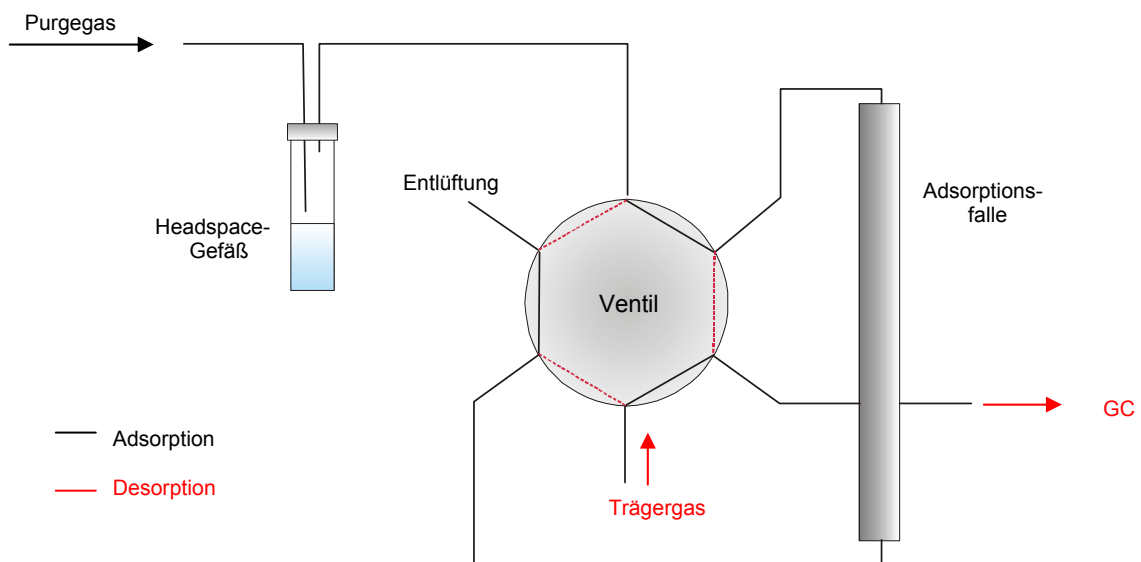


Abb. 2.4. : Flussdiagramm des Purge und Trap Systems

Am Anfang der Trennsäule erfolgt nun eine Kryofokussierung bei -90°C , wobei die Analyten in einer engen Bande ausgefroren und anschließend splitless auf die Trennsäule aufgegeben werden. Während der laufenden Analyse wird die Adsorptionsfalle durch verschiedene automatische Reinigungsschritte für die nächste Probe vorbereitet, um einen möglichst effizienten Messablauf zu gewährleisten.

Mit dieser Methode kann man einerseits bei der Untersuchung von Proben mit relativ geringer Konzentration höchste Empfindlichkeiten erzielen, außerdem ist sie gerade für die sehr leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe geeignet, da auch diese bei den niedrigen Temperaturen nicht vor der Analyse entweichen können. Ein Nachteil dieser Methode ist allerdings die potenzielle Bildung von Zersetzungsprodukten durch zu hohe Temperaturen in der Adsorptionsfalle.

Ob nun der statischen oder der dynamischen Headspace Technik der Vorzug gegeben wird hängt sicherlich vor allem von der Beschaffenheit der Probe ab.

Die Vorteile der statischen Methode liegen bei einem geringeren technischen Aufwand und einer recht einfachen Automatisierung des Analyseablaufs, wodurch ein hoher Probendurchsatz erzielt werden kann. Zu den Nachteilen zählt die kaum vermeidbare Injektion von Wasser, Umgebungsluft und möglicherweise auch Teilen des Septums der Bördelkappe, was der Lebensdauer der GC-Säule abträglich ist. Bei Anwendung der dynamischen Methode können diese Störfaktoren ausgeschlossen werden, außerdem wird, wie schon oben erwähnt, eine höhere Empfindlichkeit erreicht.

2.3.2. Gaschromatographie

Grundsätzlich ist die Gaschromatographie eine Methode zur Trennung verschiedener Komponenten aus chemischen Gemischen. Da diese Trennung aufgrund der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Bestandteile erfolgt und es sehr unwahrscheinlich ist, dass zwei Substanzen exakt dieselben Eigenschaften besitzen, ist nahezu jedes Gemisch, das sich verdampfen lässt, sei es gasförmig, flüssig oder fest, gaschromatographisch trennbar.

Die zu trennende Probe wird über einen Injektor auf eine Kapillarsäule aufgegeben, in der sich eine stationäre Phase, und durch den Strom eines inerten Trägergases eine mobile Phase befinden. Je nach Verteilungskoeffizient K (Gl. 2-2) der jeweiligen Substanz, der aus ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie zum Beispiel dem Siedepunkt, der Löslichkeit oder der Polarität resultiert, wird diese unterschiedlich stark an der stationären Phase gebunden oder im Trägergasstrom transportiert.

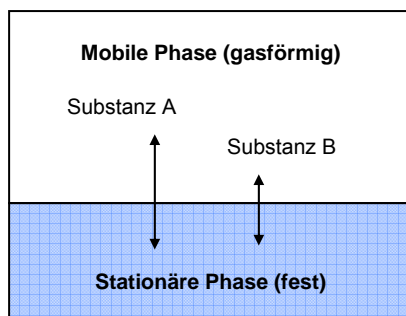


Abb. 2.5. : Verteilung der Analyten in einer Trennsäule (nach Naumer, 1990)

Analog zu Henry's Law ist der temperaturabhängige Verteilungskoeffizient einer Trennsäule definiert durch:

$$K = \frac{C_{stat}}{C_{mob}} \quad (\text{Gl. 2-2})$$

Wobei C_{stat} die Konzentration in der stationären Phase und C_{mob} die Konzentration in der mobilen Phase, jeweils in mg/L, darstellen (vergl. Abb. 2.5.). Durch Erhöhung der

Temperatur können auch die anfangs von der stationären Phase zurückgehaltenen Substanzen wieder gelöst und deren Eluation beschleunigt werden. So lässt sich also die Chromatographie durch die Auswahl einer optimalen stationären Phase und durch ein entsprechendes Temperaturprogramm steuern. Nach der Trennung der Komponenten auf der Kapillarsäule werden diese einem Detektor zugeführt und in ein Signal umgewandelt, das später über spezielle Computer-Software ausgewertet werden kann.

Im Folgenden werden beide zur Analyse der leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe verwendeten Messgeräte vorgestellt, wobei jeweils eine gaschromatographische Trennung der Analyten erfolgt, der Unterschied aber vor allem bei den eingesetzten Analysatoren liegt.

Gaschromatographie mit Elektroneneinfang-Detektor (GC-ECD)

Das zur Messung der Modellansätze verwendete HS-GC-ECD System (Headspace Gaschromatographie mit Elektroneneinfang-Detektor) besteht aus folgenden Elementen (Abb. 2.6.):

- Dem Autosampler Combi PAL mit Agitator und beheizbarer Spritze,
- Dem Gaschromatographen der Firma Fison (HRGC 8265) mit split/splitless Injektor der Firma Carlo Erba (SSL71),
- Der Trennsäule der Firma SGE (BP 624) mit einer Filmdicke von $3,0\mu$ und
- Dem Elektroneneinfangdetektor (Electron Capture Detector) der Firma Carlo Erba (HT25)

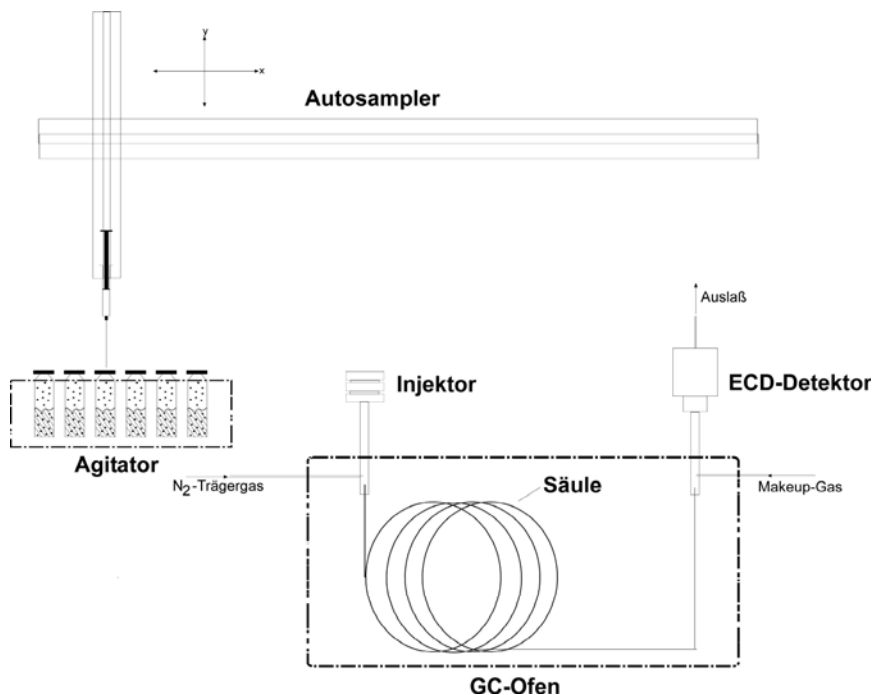


Abb. 2.6. : Übersicht über das GC-ECD System (nach Bernsdorff, 2004)

Die, wie in Kapitel 2.2. erläutert, vorbereiteten Proben in den Rollrandflaschen werden in das Tray des Autosamplers gestellt, nach dessen Programmierung das Messprogramm automatisch abläuft. Jede Probe wird vom „X-Y-Z-Arm“ des Autosamplers in den Agitator überführt, wo sie bei einer konstanten Temperatur zwischen 20 und 50°C mit einer Motordrehzahl von 500 U/min für eine Stunde geschüttelt wird. Nach Ablauf der 60 min wird durch eine nicht geheizte, gasdichte Spritze das anfangs festgelegte Probenvolumen aus dem Gasraum entnommen und in den Gaschromatographen injiziert. Im Insert des Injektors wird das Probenvolumen mit dem Trägergas (konstanter Fluss) vermischt und auf 150°C erhitzt, was bei den relativ niedrigen Siedepunkten der Analyten durchaus ausreichend ist. Durch die Nutzung des Injektors im Split-Betrieb wird nur 1:10 der Probe tatsächlich auf die Säule gebracht. Die Eingabe von kleinen Volumina und somit kleinen Probenmengen hat den Vorteil, dass

die Peaks im Chromatogramm schärfer definiert sind. Da bei der Injektion von sehr kleinen Volumina der relative Fehler aber durchaus signifikante Werte annehmen kann, wird erst nach Eingabe im Injektor selbst getrennt und der größte Teil der Probe verlässt diesen wieder durch den Split-Ausgang.

Der Teil der Probe, der auf die Säule gelangt wird nach dem oben erläuterten Prinzip der Gaschromatographie getrennt. Generell kann man über Kapillarsäulen sagen, dass sich „Gleiches in Gleichem“ löst, also die Polarität der Trennsäule der Polarität der zu trennenden Substanzen entsprechen sollte. Die Auflösung verbessert sich mit geringerem Innendurchmesser, allerdings verlängert sich dadurch auch die Analysenzeit. Eine größere Filmdicke verbessert die Auflösung leichtflüchtiger Substanzen, verlängert die Analysenzeit und erhöht die Eluationstemperatur. Die Säulenlänge sollte prinzipiell möglichst gering gehalten werden. Eine Verdoppelung der Länge hat nur eine Verbesserung der Auflösung um den Faktor 1,4 zur Folge, führt aber auch zu weitaus größeren Retentionszeiten und höheren Kosten. Die Chromatographie kann aber in jedem Fall mit einem entsprechenden Temperaturprogramm optimiert werden.

Die hier verwendete Säule besitzt einen Innendurchmesser von 0,53mm, eine Filmdicke von 3,0 μ (6% Cyanopropylphenyl, 94% Dimethyl Polysiloxan) und eine Länge von 50m. Aus diesen Kenngrößen lässt sich das Phasenverhältnis β der Säule berechnen (Gl. 2-3).

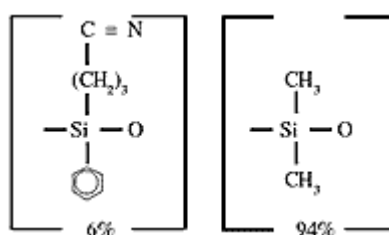
$$\beta = ID/4d_f \quad (\text{Gl. 2-3})$$

Wobei ID den Innendurchmesser und d_f die Filmdicke der stationären Phase darstellen. Je niedriger dieser Wert ausfällt, desto stärker wird eine Substanz auf der Säule zurückgehalten. So lassen sich die verschiedenen stationären Phasen in Hinblick auf ihre Anwendung miteinander vergleichen. Nach Weber (1992) lassen sich die meisten Kapillarsäulen grob in 3 Klassen teilen:

- Dünnsäulen mit einem Phasenverhältnis von > 300 , meist 500
- Normale Säulen mit einem Phasenverhältnis zwischen 150 und 300 und
- Dickfilmsäulen mit einem Phasenverhältnis von < 150 , meist 100 (Widebore Säulen ca. 50)

Mit einem aus den oben genannten Werten errechneten Phasenverhältnis von 44,2 zählt die SGE 624, die speziell für die Umweltanalytik nach der EPA Methode 624 entwickelt wurde, zu den Widebore Säulen. Die leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe werden nicht nur nach ihren Siedepunkten getrennt, auch die Polaritäten nehmen Einfluss auf die Chromatographie. Die stationäre Phase der SGE 624 aus Cyanopropylphenyl und Dimethyl Polysiloxan (Abb. 2.7.) besitzt eine mittlere Polarität und eignet sich somit sehr gut zur Trennung von flüchtigen organischen Verbindungen.

Abb. 2.7. : Struktur der stationären Phase der Säule SGE 624 (Quelle: <http://www.restekgmbh.de/>)



Gleichzeitig mit der Injektion der Probe wird das in Hinblick auf die Analyten entwickelte Temperaturprogramm (Abb. 2.8.) des GC-Ofens gestartet, welches die Trennung der Gaskomponenten auf der Kapillarsäule unterstützt. Während der Analyse der leichtflüchtigen Organohalogenverbindungen wurde folgendes Temperaturprogramm verwendet:

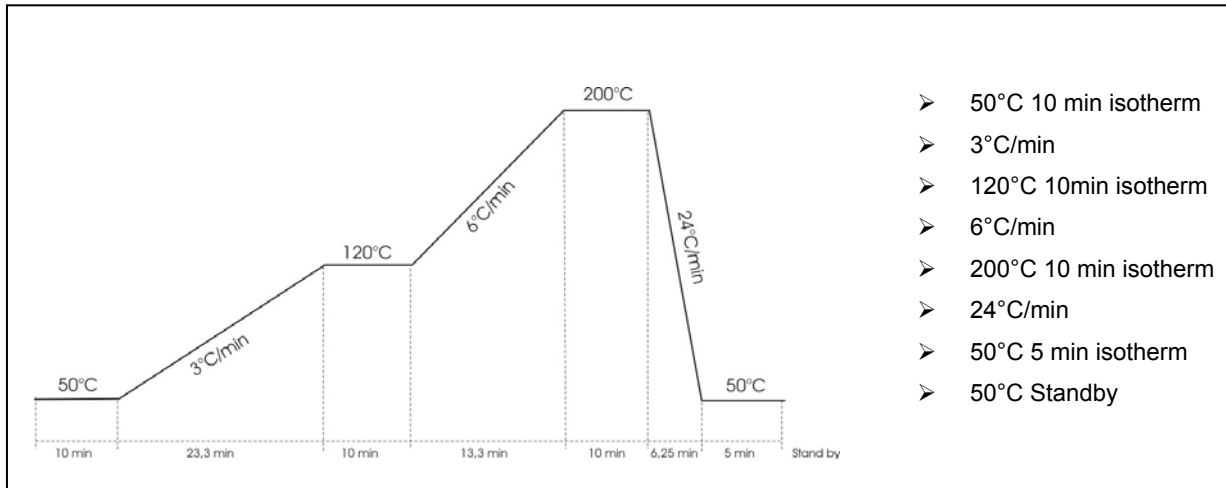


Abb. 2.8. : Temperaturprogramm der Analysen im GC-ECD

Die inzwischen getrennten Analyten verlassen schließlich die Säule und erreichen den Electron Capture Detector (Elektroneneinfang Detektor, Abb. 2.9.).

Dieser selektive Detektor hat den Vorteil, dass er sehr empfindlich auf halogenierte Verbindungen reagiert und eignet sich somit hervorragend für die im Rahmen dieser Arbeit ausgeführten Messungen. Prinzipiell verzehnfacht sich die Detektionsempfindlichkeit mit jedem zusätzlichen Halogen, außerdem steigt die Empfindlichkeit in der Reihe $F < Cl < Br < I$ (Weber, 1992).

Im Detektor befindet sich eine Ionisierungskammer mit einem Nickelblech, auf dessen Oberfläche eine dünne Schicht radioaktiven Nickels (^{63}Ni) aufgetragen wurde. Die emittierte β -Strahlung ionisiert fortwährend den Trägergasstrom. Im elektrischen Feld des Detektorraumes wandern die freien Elektronen zur Sammelelektrode und liefern den Grundstrom des Detektors.

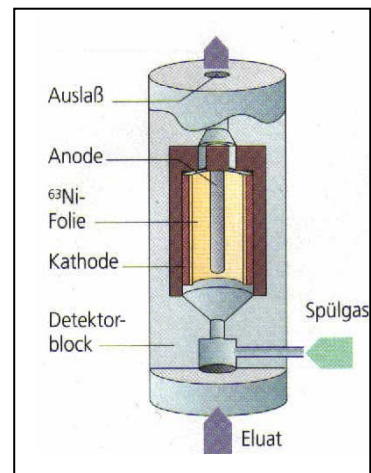


Abb. 2.9. : Elektroneneinfang-Detektor (Schwedt, 1995)



Erreichen Substanzen, die elektronegative Gruppen besitzen, den Detektor, können sie durch Anlagerung der vorhandenen Elektronen negative Molekülonen bilden. Neben der Anlagerung kann auch ein dissoziativer Elektroneneinfang stattfinden, wodurch der Grundstrom verringert wird. Da eine gepulste Gleichspannung angelegt ist, wird durch Änderung der Pulsfrequenz der Grundstrom aber

konstant gehalten. Somit wird die Pulsfrequenz, die bei Eintritt von Analyten in den Detektor erhöht werden muss, zum eigentlichen Signal. Wie oben schon erwähnt reagiert ein ECD besonders empfindlich auf elektronegative Elemente und funktionelle Gruppen. Möglicherweise vorhandene Kohlenwasserstoffe werden nicht registriert. Der Nachteil eines ECD-Detektors liegt darin, dass er durch die erforderliche Umgangsgenehmigung für radioaktive Detektoren mobil nur bedingt einsetzbar ist. Weiterhin liefert ein geringer Halogengehalt auch nur eine geringe Response und der Detektor reagiert durchaus sensibel auf Temperaturschwankungen.

Die Ergebnisse werden in einem Chromatogramm (Abb. 2.10.) dargestellt, wobei jede Substanz durch einen Peak repräsentiert wird. Die Peakflächen sind proportional zur Konzentration der Substanzen, so kann über Standardlösungen bekannter Konzentration ein linearer Zusammenhang hergestellt werden. Über die resultierende Geradengleichung können anschließend die Analyten quantifiziert werden.

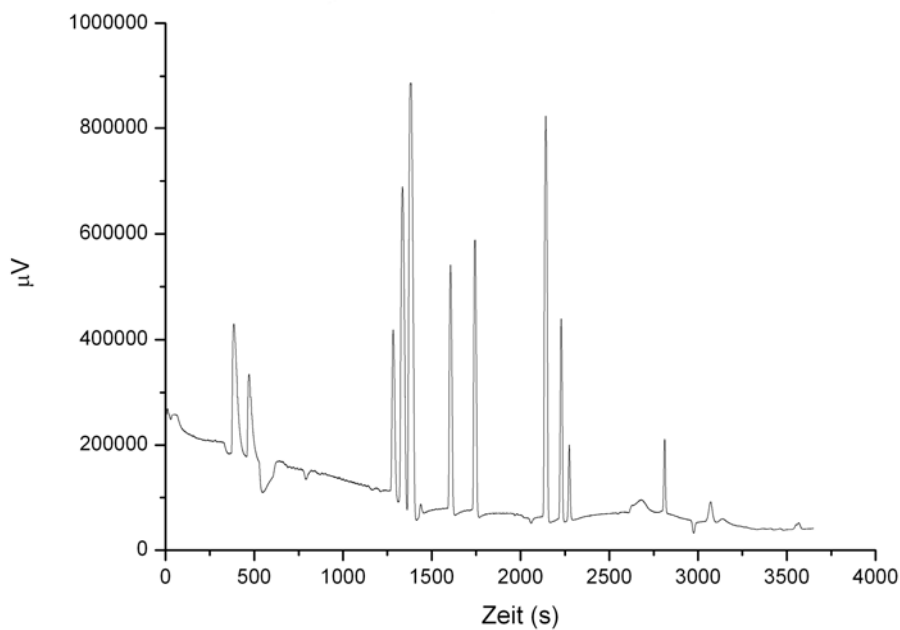


Abb. 2.10. : Beispielchromatogramm eines Iodid-Standards

Dabei ist zu beachten, dass eine lineare Proportionalität zwischen Messgröße und Detektorsignal besteht. Dies ist essentiell zur Quantifizierung der Substanzen, allerdings nicht unbedingt bei jedem Detektor in jedem Konzentrationsbereich gegeben. Ein typisches Beispiel wird in Abb. 2.11. gezeigt. Die Stärke des Detektorsignals ist gegen die Analytkonzentration aufgetragen, wobei die Nachweisgrenze, der dynamische und lineare Bereich und eine Zone der Übersättigung des Detektors beschrieben sind. Da eine Quantifizierung außerhalb des linearen-dynamischen Bereichs nicht

möglich ist, sollte dieser für jeden Analyten vor Aufnahme der eigentlichen Messreihen bestimmt werden.

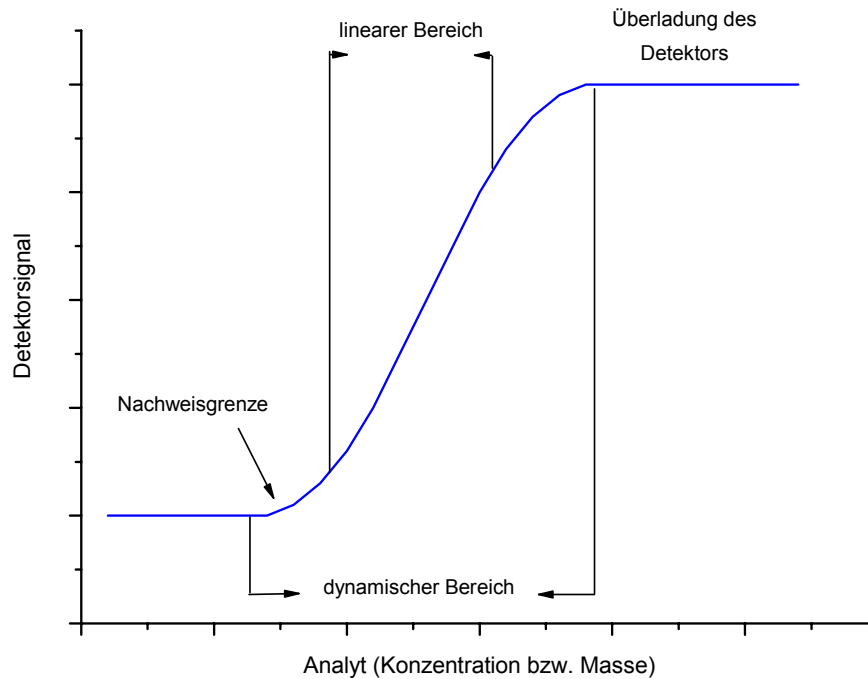


Abb. 2.11. : Linearer und dynamischer Bereich eines Detektors

Zur Identifizierung der Reaktionsprodukte kann im Fall der ECD-Messungen lediglich die Retentionszeit genutzt werden, was zu Schwierigkeiten führen kann, sobald sich zwei Substanzen im Chromatogramm überlagern, oder Verunreinigungen der eingesetzten Chemikalien als Peaks im Chromatogramm erscheinen. Die eingesetzten Modellsubstanzen sollten daher regelmäßig als Einzelsubstanzen analysiert werden, um teilweise nicht zu vermeidende Verunreinigungen zu identifizieren und nicht fälschlicherweise als Produkt der Reaktion zu interpretieren. Außerdem ist die Identifizierung unerwarteter Reaktionsprodukte durchaus zeitaufwändig, da man die in Frage kommenden halogenierten Kohlenwasserstoffe einzeln messen und anschließend die Retentionszeiten vergleichen muss.

Gaschromatographie mit Massenspektrometer (GC-MS)

Zusätzlich zu den Messungen mit dem GC-ECD wurden Analysen mit einem GC-MS (Gaschromatographie mit Massenspektrometer) durchgeführt. Der grundsätzliche Unterschied liegt hier in der Probenaufgabe mittels der oben beschriebenen dynamischen Headspace Technik. Außerdem ist an den Gaschromatographen ein Massenspektrometer angeschlossen. Diese Art des Analysators liefert nicht nur Informationen über die Retentionszeiten der Analyten, sondern auch über ihre charakteristische Masse, was ihre Identifizierung erheblich erleichtert.

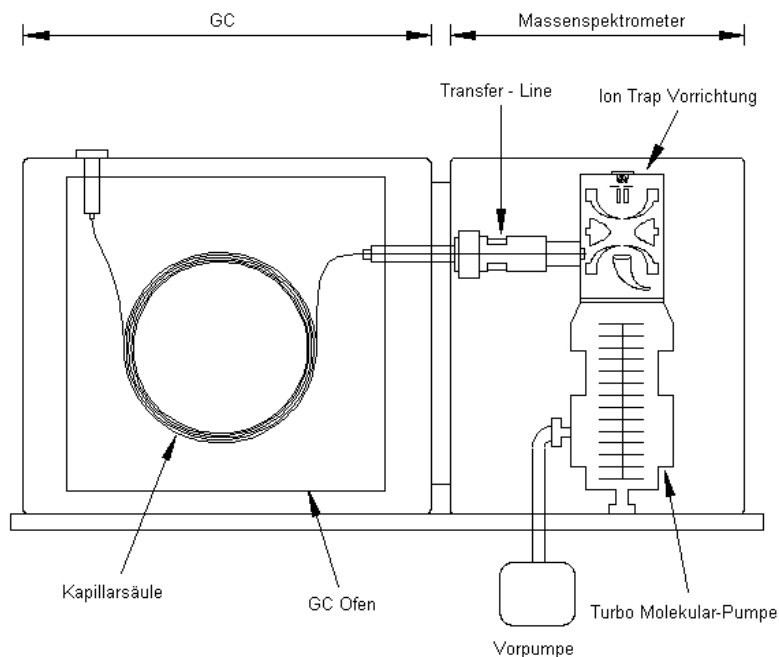


Abb. 2.12. : Schema des GC-MS (Quelle: www.ivv.fraunhofer.de)

Abb. 2.12. zeigt den schematischen Aufbau des Gaschromatographen und des Massenspektrometers. Anstatt eines Injektors ist zur Probenaufgabe allerdings eine Purge und Trap Einheit (Tekmar LSC 2000) vorgeschaltet.

Das Ansetzen der Proben entspricht der schon für das GC-ECD angewandten Methode. Nach einer Standzeit zwischen 2 und 24 Stunden wurden die Probengläser an das Purge und Trap Gerät angeschlossen. Wie in Kapitel 2.3.1. beschrieben, werden die sich im Kopfraum der Probe befindlichen leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe ausgeblasen und nach einem Anreicherungsschritt zur Säule geleitet. Die zur Aufkonzentration verwendeten Einstellungen finden sich im Anhang.

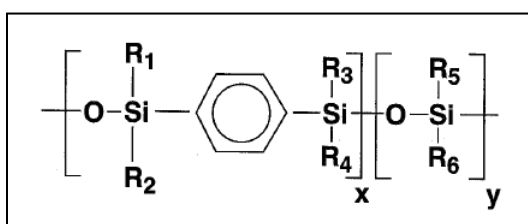


Abb. 2.13. : Struktur der stationären Phase der Säule BPX5 (Quelle: SGE)

Bei dem verwendeten Gaschromatographen handelt es sich um ein Varian Star 3400 CX. Die Trennung der Substanzen erfolgt in diesem Fall auf zwei miteinander verbundenen Säulen, einmal der oben schon vorgestellten, 25m langen SGE BP 624 und einer 60m langen SGE BPX5 (5% Phenylpolysiloxan / 95 % Methylpolysiloxan, s. Abb. 2.13.), wobei folgendes Temperaturprogramm eingesetzt wurde (Abb. 2.14.):

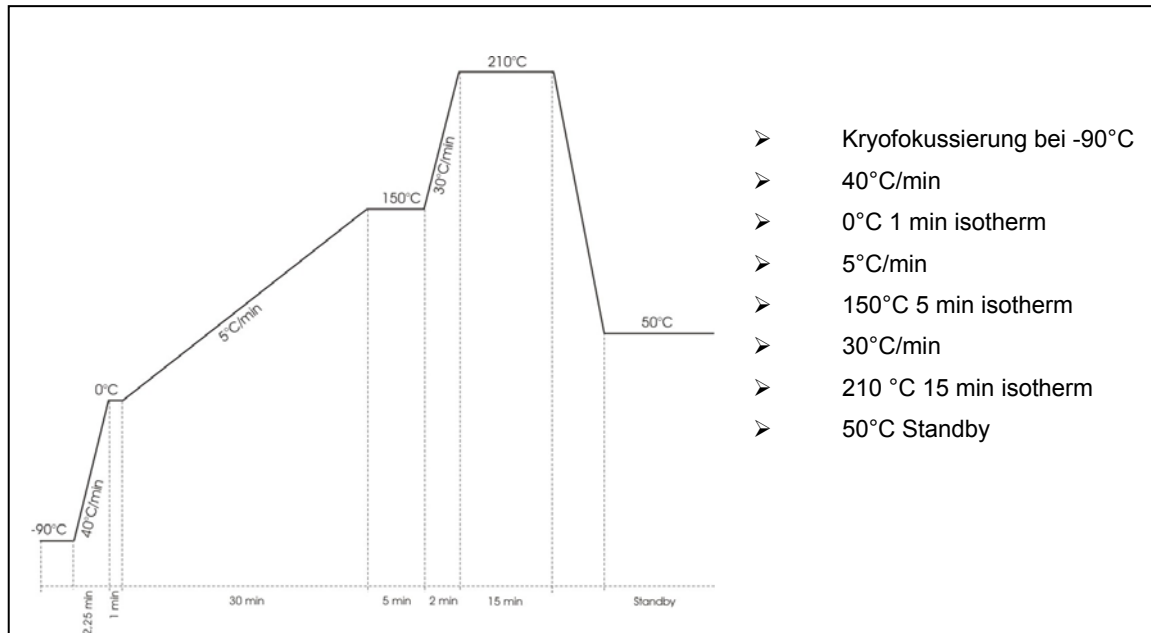
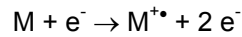


Abb. 2.14. : Temperaturprogramm der Analysen im GC-MS

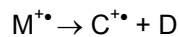
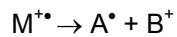
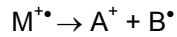
Im Anschluss an die Trennung der Substanzen im Gaschromatographen erfolgt eine Ionisierung, die Massentrennung und die Detektion über ein Massenspektrometer der Firma Varian (Saturn 2000) mit Ion Trap Analysator (Abb. 2.15.).

Durch Anlegen eines Heizstroms an zwei Rhenium Drähte werden in der Ion Trap energiereiche Elektronen emittiert. Hinter dieser so genannten Glühelektrode befindet sich ein Repeller, an dem eine negative Spannung angelegt ist. Aufgrund des negativen Potentials werden die Elektronen abgestoßen und in Richtung der magnetischen Linse beschleunigt, wo der Elektronenstrahl fokussiert wird. Am nachfolgenden Electron Gate wird der Eintritt der Elektronen in die Ionisationskammer gesteuert. Sind keine Elektronen für eine Ionisierung nötig, so beträgt die angelegte Spannung -150V und die Elektronen werden an einem Eintritt in die Ionisationskammer gehindert.

Wenn Elektronen in die Kammer gelangen sollen, liegt an der zylindrischen Elektrode eine Spannung von +180V an und die Elektronen werden zusätzlich beschleunigt. Die mit dem Trägergasstrom kontinuierlich in die Kammer eingetragenen Probenmoleküle werden folglich direkt durch Elektronenstoß (EI, „electron impact“) ionisiert. Hieraus resultieren meist einfach, seltener zweifach positiv geladene Analyt-Ionen.



Da die Ionen mit einem großen Überschuss an innerer Energie erzeugt werden, können sie schon in der Ionenquelle zu einem closed-shell Ion und einem Radikal, oder zu einem neuen Radikalion und einem neutralen Molekül fragmentieren:



Auch diese Fragmente können noch genug Energie besitzen, um weiter zu zerfallen, insofern können in der Ionisationskammer verschiedene Reaktionen gleichzeitig ablaufen. Generell ist aber festzustellen, dass eine schnellere Fragmentierung bei Ionen mit höherer innerer Energie stattfindet. Im resultierenden Spektrum erscheinen also neben den Massen der Molekülionen selbst auch die Massen ihrer Fragmente, wobei langsamerer Zerfall zu einem intensiveren Peak führt.

Es besteht auch die Möglichkeit der chemischen Ionisierung (CI), wobei die Ionisierung durch Gasmoleküle stattfindet. Diese Technik wurde während dieser Arbeit allerdings nicht angewendet.

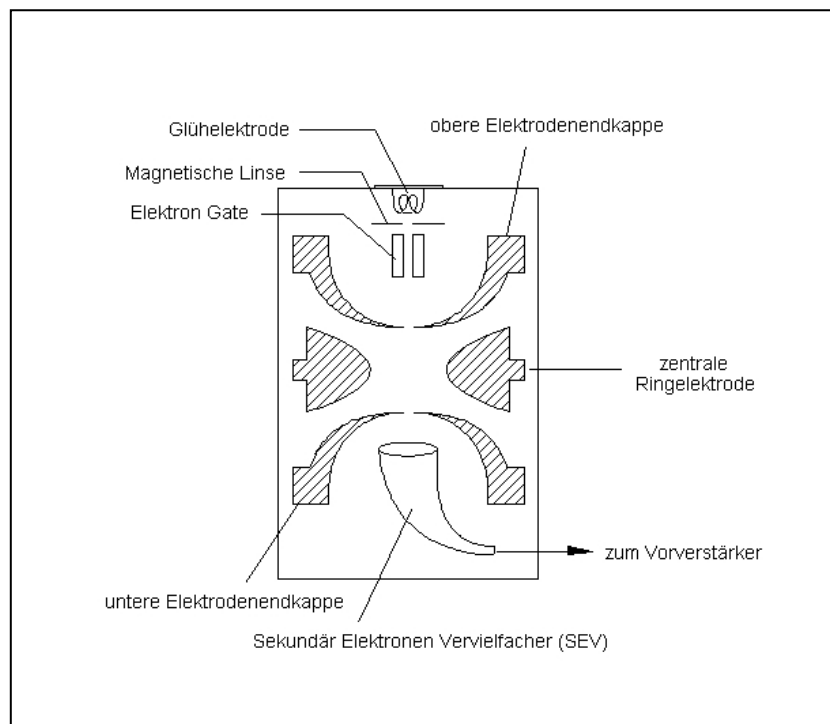


Abb. 2.15. : Schema eines Ion Trap Analysators

Die Ionisationskammer selbst wird von drei Elektroden, der oberen Endkappe, der Ringelektrode und der unteren Endkappe gebildet. Durch die obere Endkappe treten die Elektronen in die Kammer ein,

während die anschließend gebildeten Ionen die Kammer durch Löcher in der unteren Endkappe verlassen und in den Elektronenvervielfacher gelangen. Während einer Analyse wird eine Spannung zwischen den Endkappen zugeschaltet. Zusammen mit der zentralen Ringelektrode, an der eine Wechselspannung mit konstanter Frequenz, aber variabler Amplitude anliegt, wird so ein dreidimensionales hyperbolisches elektrisches Feld ausgebildet. Bei zunehmender Spannung werden die Flugbahnen der Ionen in Abhängigkeit von ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis instabil, wobei bei gleicher Ladung die Ionen mit der kleineren Masse zuerst die Ion Trap verlassen.

Diese treffen nun mit relativ hoher Geschwindigkeit auf die innere Oberfläche der Kathode des Sekundärelektronenverstärkers (SEV) und schlagen weitere Elektronen aus dieser heraus. Durch ein Potenzialgefälle werden diese beschleunigt und treffen durch eine Krümmung der Kathode erneut auf deren Oberfläche, wodurch der Elektronenstrom ständig wächst. Die aus dem Elektronenverstärker austretenden Elektronen werden von einer Anode aufgenommen und das entstehende Signal, das proportional zum Ionenstrom aus der Ionisationskammer ist, über ein Voltmeter gemessen.

Die Ergebnisse werden auch hier in einem Chromatogramm (RIC, reconstructed ion chromatogram) dargestellt, wobei allerdings für jeden Punkt auch ein Massenspektrum angezeigt werden kann (s. Abb. 2.16., mit Massenspektrum für Methyljodid).

Weiterhin besteht die Möglichkeit, eine Datenbank (NIST) direkt über die Auswertungs-Software aufzurufen und automatisch nach Substanzen mit dem markierten Spektrum zu durchsuchen, was die Identifizierung der Reaktionsprodukte erheblich erleichtert.

Eine Übersicht über die chemischen und physikalischen Eigenschaften der detektierten Substanzen ist im Anhang (Tab. 8.1.) zu finden.

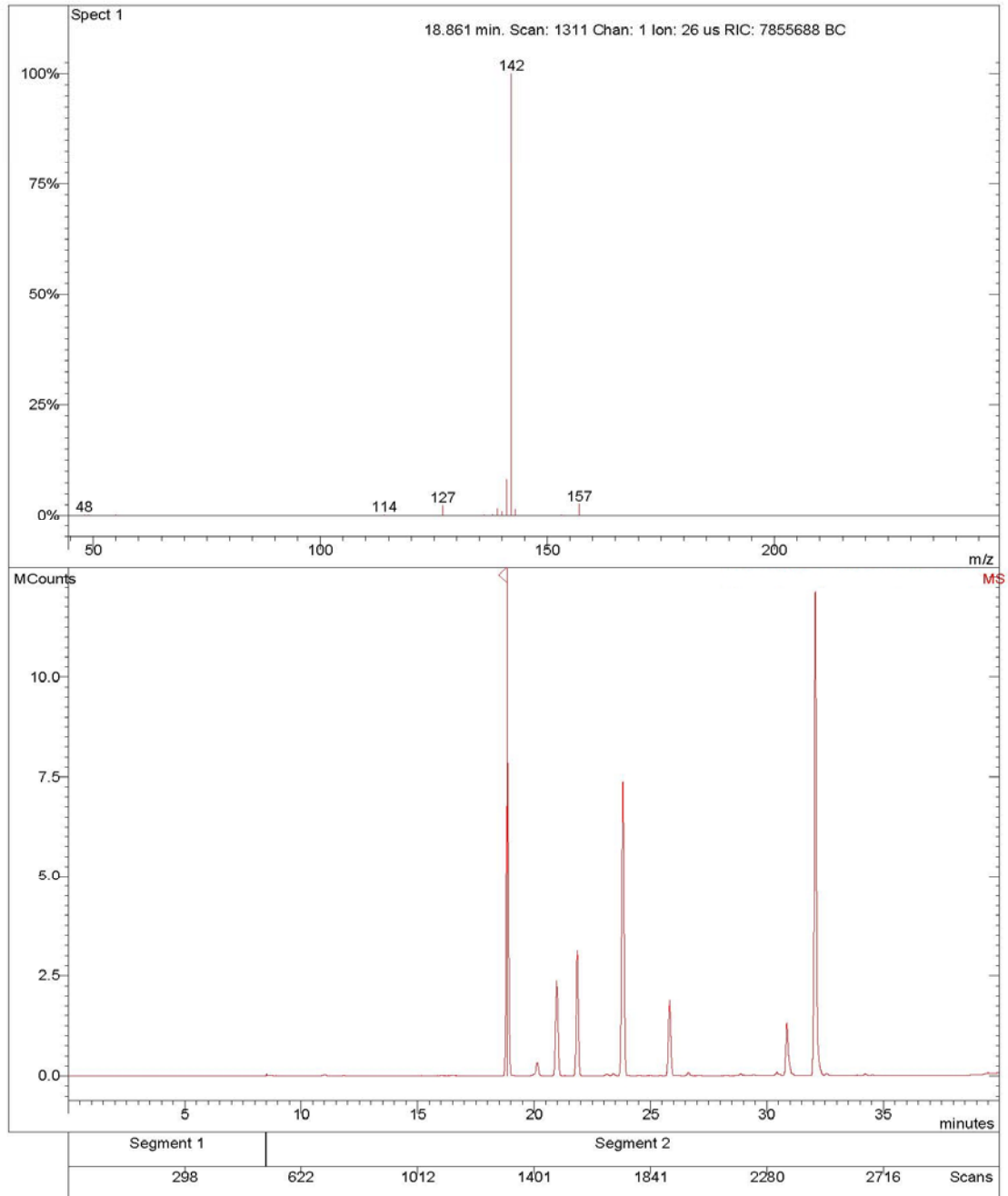


Abb. 2.16. : Beispielchromatogramm eines Standards (unten, VOC Mix 21) im GC-MS mit dem Spaktrum von Methyl iodid (oben)

3. Ergebnisse der Modellversuche

Die Versuche zur abiotischen Bildung von Methyljodid umfassen verschiedene Versuchsreihen, während derer die Abhängigkeit der Intensität der Reaktion von der Konzentration verschiedener Oxidationsmittel, von der Konzentration des zugegebenen Kaliumsalzes und von der Reaktionszeit getestet wurde. Im Folgenden sind die Ergebnisse der Experimente in folgender Reihenfolge graphisch dargestellt:

- Ergebnisse zur abiotischen Bildung von Methyljodid
- Ergebnisse zur abiotischen Bildung weiterer Organohalogene
- Vergleich der Oxidationsmittel
- Vergleich der Monohalomethane
- Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Reaktion
- Catechol und Huminsäure als Modellsubstanzen

Für die Messreihen, während derer mit Triplets gearbeitet wurde, ist der Fehler durch die Standardabweichung dargestellt. Weitere Fehlerquellen sind repräsentiert durch die eingesetzten Laborgeräte wie Waagen ($\pm 0,5\text{mg}$; bei Einwaagen zwischen 50 mg und 4 g entspricht das $\pm 1\%$ bis $\pm 0,0125\%$), Pipetten ($\pm 0,05\text{ ml}$ oder $\pm 0,5\%$) und Messkolben ($\pm 0,05\text{ ml}$ oder $\pm 0,5\%$). Für die Versuchsreihen, während derer es nicht möglich war Triplets zu messen, ist die Summe der entsprechenden systematischen Fehler angegeben.

Die Nachweisgrenze (NWG) und die Bestimmungsgrenze (BG) für die Analyten, die aus dem Mittelwert des Untergrundsignals bzw. Blindwerts (y_B) und der Standardabweichung des Untergrundsignals bzw. Blindwerts (s_B) folgendermaßen ermittelt werden

$$\text{NWG} = y_B + 3 s_B \quad (\text{Gl. 3-1})$$

$$\text{BG} = y_B + 6 s_B \quad (\text{Gl. 3-2})$$

sind in Tabelle 3.1. aufgelistet (GC-MS).

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenze liegen für Methyljodid während der Messungen im GC-ECD bei: NWG = 1,52 nmol/L und BG = 2,94 nmol/L.

Die Ergebnisse der durchgeführten linearen oder sigmoiden Regressionen, die in den Abbildungen dieses Kapitels grafisch dargestellt sind, sind im Anhang (Kap. 8.2.1.) zu finden.

Substanz	Nachweisgrenze nmol/L	Bestimmungsgrenze nmol/L
Methylchlorid	3,40	6,42
Methylbromid	0,52	1,00
Methyliodid	2,05	3,88
Methylenchlorid	1,83	3,56
Ethylidid	0,09	0,17
Chloroform	0,14	0,28
Tetrachlormethan	0,08	0,15

Tab. 3.1. : Übersicht über die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Analyten

3.1. Die abiotische Bildung von Methyliodid

Mangan(III)-Acetat als Oxidationsmittel (GC-ECD)

Abb. 3.1. zeigt die Ergebnisse einer Versuchsreihe, während der die Abhängigkeit der Produktion von Methyliodid von der Menge des zugegebenen Mn(III)-Acetats (mmol/HS-Glas) untersucht wurde. Die Konzentrationen von Guajakol (2 mmol) und KI (10 mmol) wurden während der Batch-Versuche konstant gehalten.

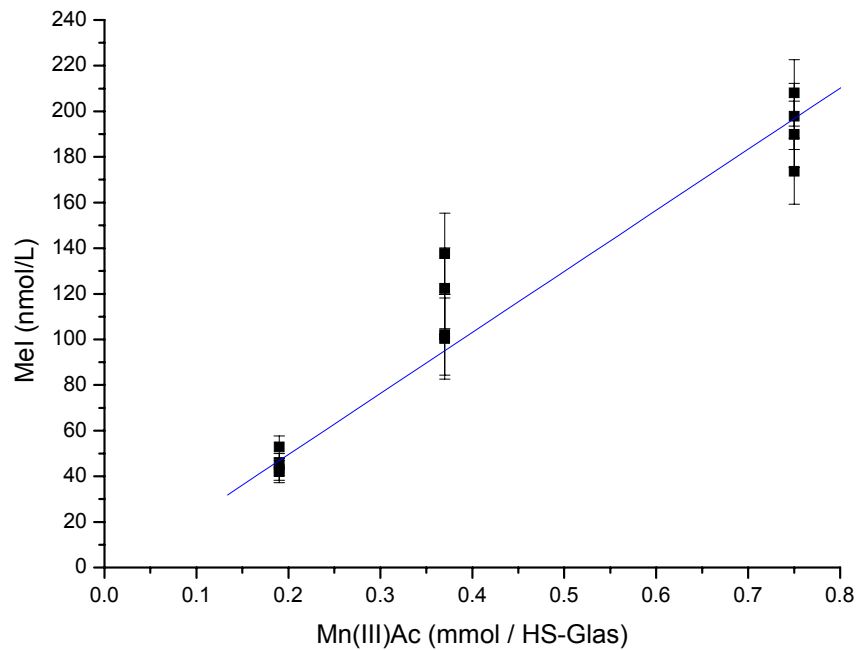


Abb. 3.1. : Ergebnisse der Versuchsreihe mit Guajakol und Kaliumiodid in Abhängigkeit von Mangan(III)-Acetat

Generell ist eine deutliche Bildung von Methyliodid nachzuweisen. Aus der Grafik ist weiterhin zu entnehmen, dass die Menge des produzierten Methyliodids mit der Erhöhung der Mn(III)-Acetat-Konzentration ansteigt, wobei die Mengen an Methyliodid zwischen ca. 50 nmol/L und ca. 200 nmol/L liegen. Hieraus folgt, dass Mangan(III) die organische Modellsubstanz oxidieren kann.

Mangandioxid als Oxidationsmittel (GC-ECD)

Betrachtet man nun die Abhängigkeit der Methylodid-Bildung von der MnO_2 -Konzentration (Abb. 3.2.) so zeigt sich ein ähnliches Bild. Auch hier nimmt die Menge des produzierten Methylodids mit der Menge des hinzugefügten Oxidationsmittels Mangan(IV) zu.

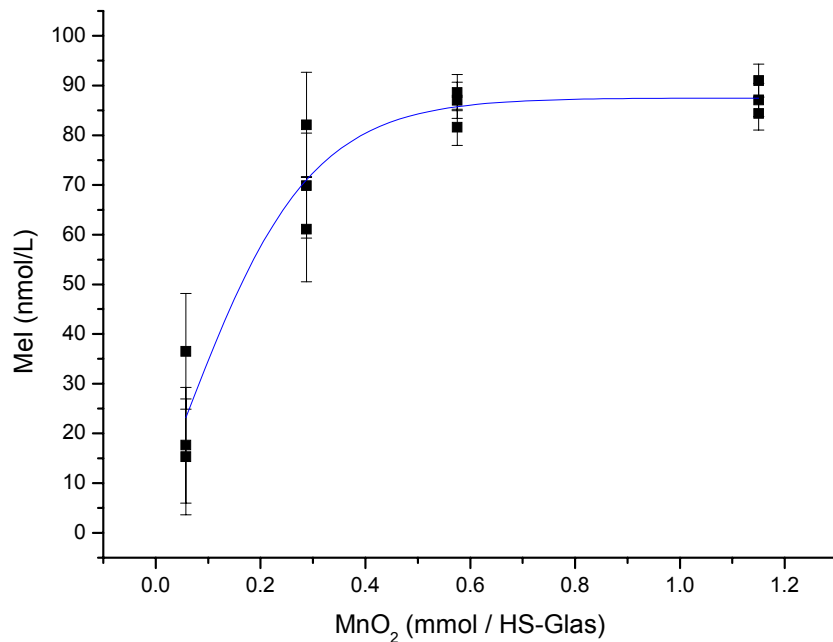


Abb. 3.2. : Ergebnisse der Versuchsreihe mit Guajakol und Kaliumiodid in Abhängigkeit von Mangandioxid

Allerdings ist Mangandioxid im Gegensatz zu Mn(III) -Acetat nicht wasserlöslich, was zur Folge hat, dass in der Probenlösung eine Suspension der fein gemahlten Partikel entsteht und nicht exakt bestimmt werden kann, welche Menge an Mangan(IV) der Reaktion tatsächlich zur Verfügung steht. Vor diesem Hintergrund muss auch die Konzentration des produzierten Methylodids betrachtet werden, die im Vergleich zu den Versuchen mit Mangan(III) nur ca. halb so groß ausfällt. Die Konzentrationen des Methylodids liegen zwischen 15 nmol/L und ca. 90 nmol/L bei Zugabe von 0,05 mmol, bzw. 1,15 mmol Mangandioxid pro Headspace-Glas.

Eisen(III)-Chlorid als Oxidationsmittel (GC-ECD)

Weiterhin wurde auch die Entstehung von Methyljodid durch Zugabe von Fe(III) überprüft. Durch die Reaktion von Eisen(III), Guajakol und Kaliumiodid kann Methyljodid produziert werden, was auch die Resultate von Keppler (2000) weitgehend bestätigt. Im Vergleich der Stärke der Oxidationsmittel ist das Eisen dem Magan untergeordnet, was sich auch aus der Redoxreihe der Metalle ableiten lässt.

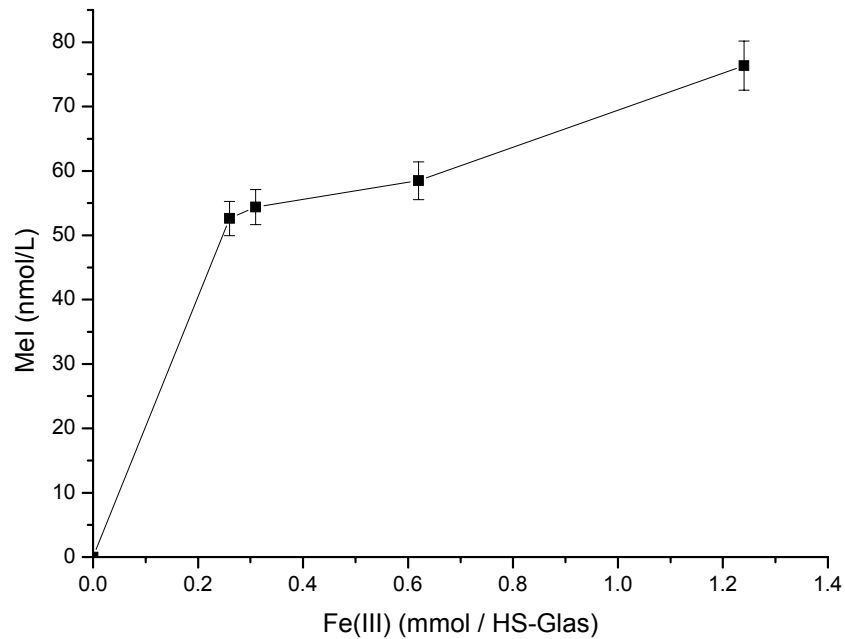


Abb. 3.3. : Ergebnisse der Versuchsreihe mit Guajakol und Kaliumiodid in Abhängigkeit von Eisen(III)-Sulfat

Aus Abbildung 3.3. kann entnommen werden, dass eine Produktion von Methyljodid stattfindet und die produzierten Mengen bei Zugabe von 0,2 bis 1,3 mmol Eisen(III) pro Headspace-Glas zwischen 50 mmol/L und 80 mmol/L liegen.

Kupfer(II)-Chlorid als Oxidationsmittel (GC-ECD)

Das folgende redoxsensitive Element, das untersucht wurde, war Kupfer in Form von Kupfer(II)-Chlorid. Die Versuchsreihe wurde nach demselben Prinzip hergestellt, wie die vorangegangenen. Die Guajakol- und Kaliumiodid-Konzentrationen waren über die gesamte Versuchsreihe konstant, wobei die Menge des zugegebenen Kupferchlorids variiert wurde. Aus Abb. 3.4. können die Ergebnisse dieser Versuchsreihe entnommen werden.

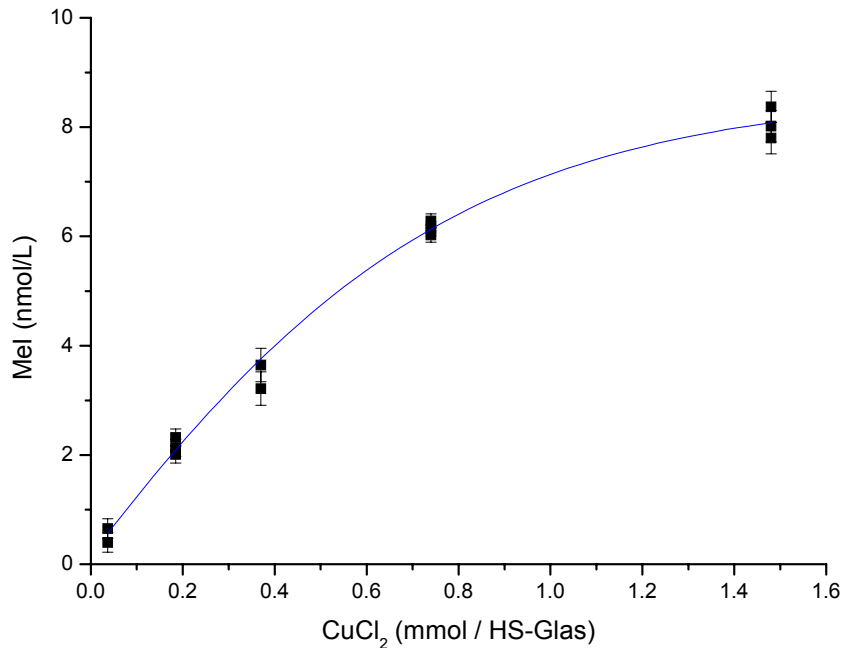


Abb. 3.4. : Ergebnisse der Versuchsreihe mit Guajakol und Kaliumiodid in Abhängigkeit von Kupfer(II)-Chlorid

Auch die Zugabe von Kupfer führt zur Bildung von Methyliodid. Da Kupfer aber ein geringeres Redoxpotential besitzt, werden im Vergleich zu den Versuchen mit Mangan nur relativ geringe Mengen (zwischen 1 nmol/L und 8 nmol/L) an Methyliodid produziert.

Quecksilber(II)-Chlorid als Oxidationsmittel (GC-ECD)

Die Ergebnisse der Versuchsreihe, die mit variierenden Konzentrationen von Quecksilber(II)-Chlorid als Oxidationsmittel entsprechend der vorangegangenen Experimente angesetzt wurde, sind in Abbildung 3.5. zusammengefasst.

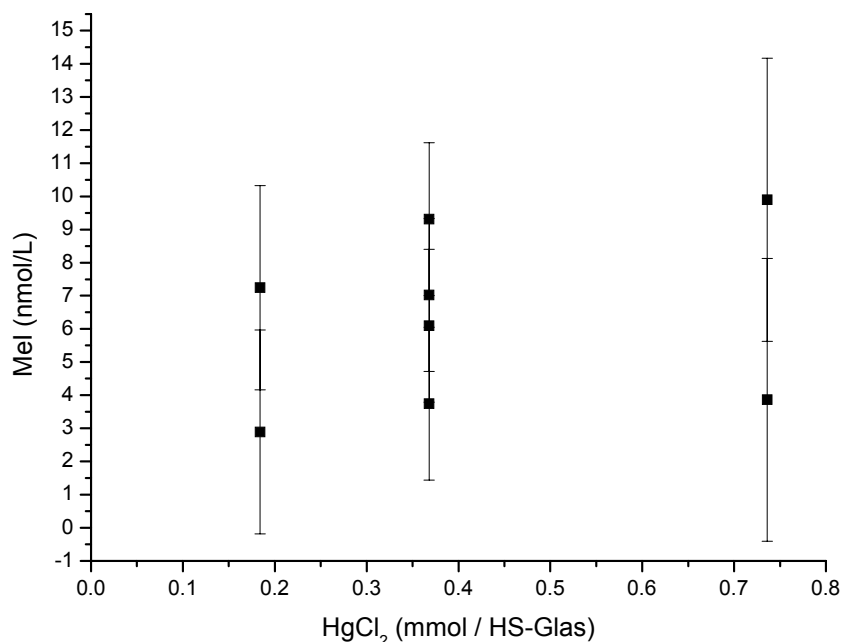


Abb. 3.5. : Ergebnisse der Versuchsreihe mit Guajakol und Kaliumiodid in Abhängigkeit von Quecksilber(II)-Chlorid

Im Verhältnis zu den vorangegangenen Versuchsreihen ist der relative Fehler weitaus größer, wobei die Datenpunkte innerhalb eines Konzentrationsbereichs bei insgesamt niedrigen Konzentrationen von HgCl₂ Differenzen von bis zu 5 nmol/L aufweisen. Die geringen Konzentrationen liegen darin begründet, dass HgCl₂ in wässriger Lösung nur sehr wenig ionisiert ist. Eine eindeutige Aussage zu einer Abhängigkeit der Methyljodid-Produktion von der Konzentration des Quecksilbers lässt sich anhand dieser Daten nicht treffen. Festzuhalten ist aber, dass auch nach Zugabe von Hg(II)-Chlorid eine Produktion von Methyljodid stattfindet.

Abhängigkeit der Reaktion von Kaliumiodid (GC-ECD)

Im Zuge der Untersuchungen zur Bildung von Methyljodid wurde auch der Einfluss der Kaliumiodid-Konzentration getestet. In diesem Fall bestand das Reaktionsgemisch aus 10 ml Milli-Q Wasser, 2 mmol Guajakol, 1,15 mmol Mangandioxid und entweder 2,5 mmol, 5 mmol oder 10 mmol Kaliumiodid.

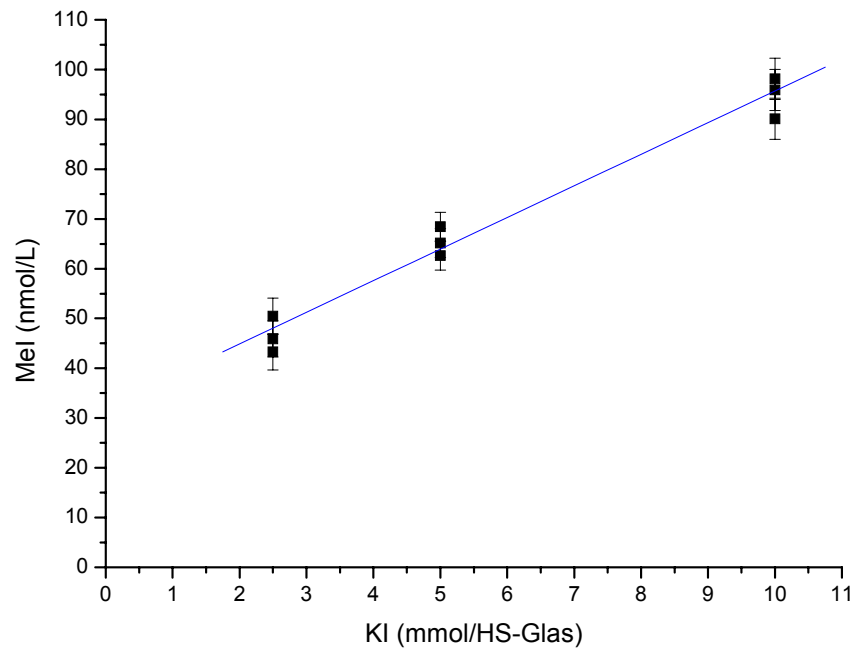


Abb. 3.6. : Ergebnisse der Versuchsreihe mit Guajakol und Mangandioxid in Abhängigkeit von Kaliumiodid

Die Resultate sind in Abb. 3.6. grafisch dargestellt. Hier zeigt sich ein ähnliches Bild wie schon beim Einsatz unterschiedlicher Konzentrationen der Oxidationsmittel. Mit Anstieg der Kaliumiodid-Konzentration steigt auch die Menge des produzierten Methyljodids. Die Konzentration des Methyljodids liegt bei Zugabe von 2,5 mmol bis 10 mmol Kaliumiodid zwischen ca. 45 nmol/L und ca. 90 nmol/L. Nach Auswertung der Versuchsreihe zur Abhängigkeit der Reaktion von Mangandioxid also durchaus im erwarteten Bereich.

Abhängigkeit der Reaktion von der Zeit (GC-ECD)

Nachdem die Proben der bisher vorgestellten Versuchsreihen 24h nach deren Vorbereitung erst im beheizten Agitator eine Stunde bei 50°C geschüttelt und anschließend gemessen wurden, um sicher zu stellen, dass die Reaktion vollständig abgelaufen ist, soll im Folgenden auf die Zeitabhängigkeit der Reaktion eingegangen werden. Hierzu wurden die frischen Ansätze des Reaktionsgemisches (10 ml H₂O, 2 mmol Guajakol, 1,15 mmol MnO₂, 10 mmol KI) nach einer Standzeit von 15 min, 90 min, 165 min, 300 min, 1200 min, 1500 min und 1620 min (bei Raumtemperatur) geschüttelt und anschließend gemessen.

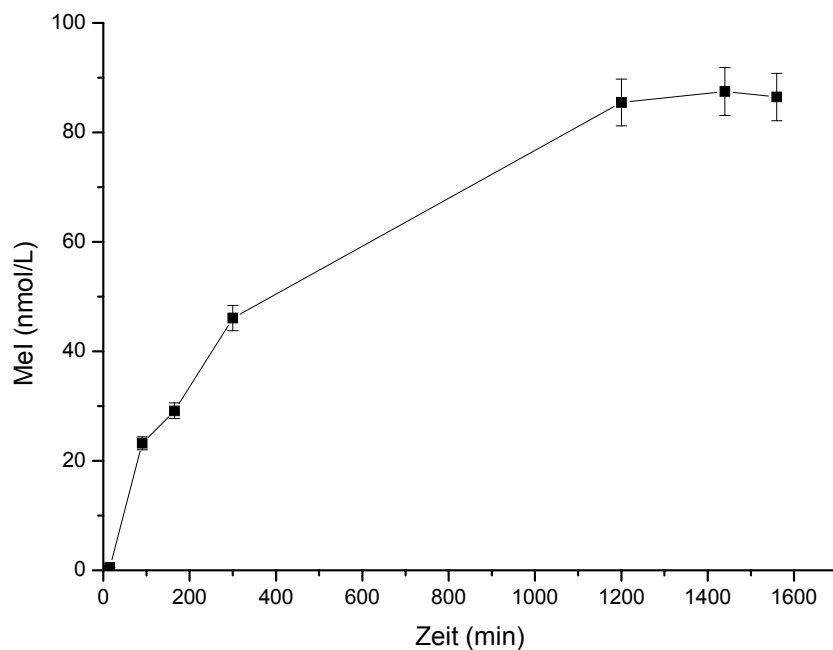


Abb. 3.7. : Ergebnisse der Versuchsreihe mit Guajakol, Kaliumiodid und Mangandioxid in Abhängigkeit der Zeit

Aus Abbildung 3.7. wird ersichtlich, dass durchaus einige Stunden vergehen können, bis sich zwischen Flüssigkeit und Gasraum ein Gleichgewicht eingestellt hat. Abgesehen von der Beobachtung, dass sich der erst relativ klare Versuchsansatz (Salz und Oxidationsmittel in Wasser) im Moment der Zugabe von Guajakol zu einem dunklen Braun verfärbt, d.h. eine Reaktion einsetzt, ist nach einer Reaktionszeit von 15 Minuten schon eine Produktion von Methyljodid nachzuweisen. Über einen Zeitraum von ca. 24 Stunden nähert sich die Methyljodid- Konzentration an vergleichbare Werte der geschüttelten und erwärmten Versuchsreihen an.

3.2. Die abiotische Bildung weiterer Organohalogene

Abhängigkeit der Reaktion von Guajakol (GC-MS)

Die Abhängigkeit der Entstehung von Methyljodid und anderen halogenierten Kohlenwasserstoffen von der Konzentration des Methylgruppendonors Guajakol ist in der folgenden Grafik abgebildet (Abb. 3.8.). Die Versuchsansätze bestanden aus Kaliumiodat (100 mg), Kupferchlorid (100 mg) und verschiedenen Konzentrationen von Guajakol (0,5 mmol, 1 mmol, 1,5 mmol) und wurden jeweils eine Stunde im Agitator bei 50°C inkubiert.

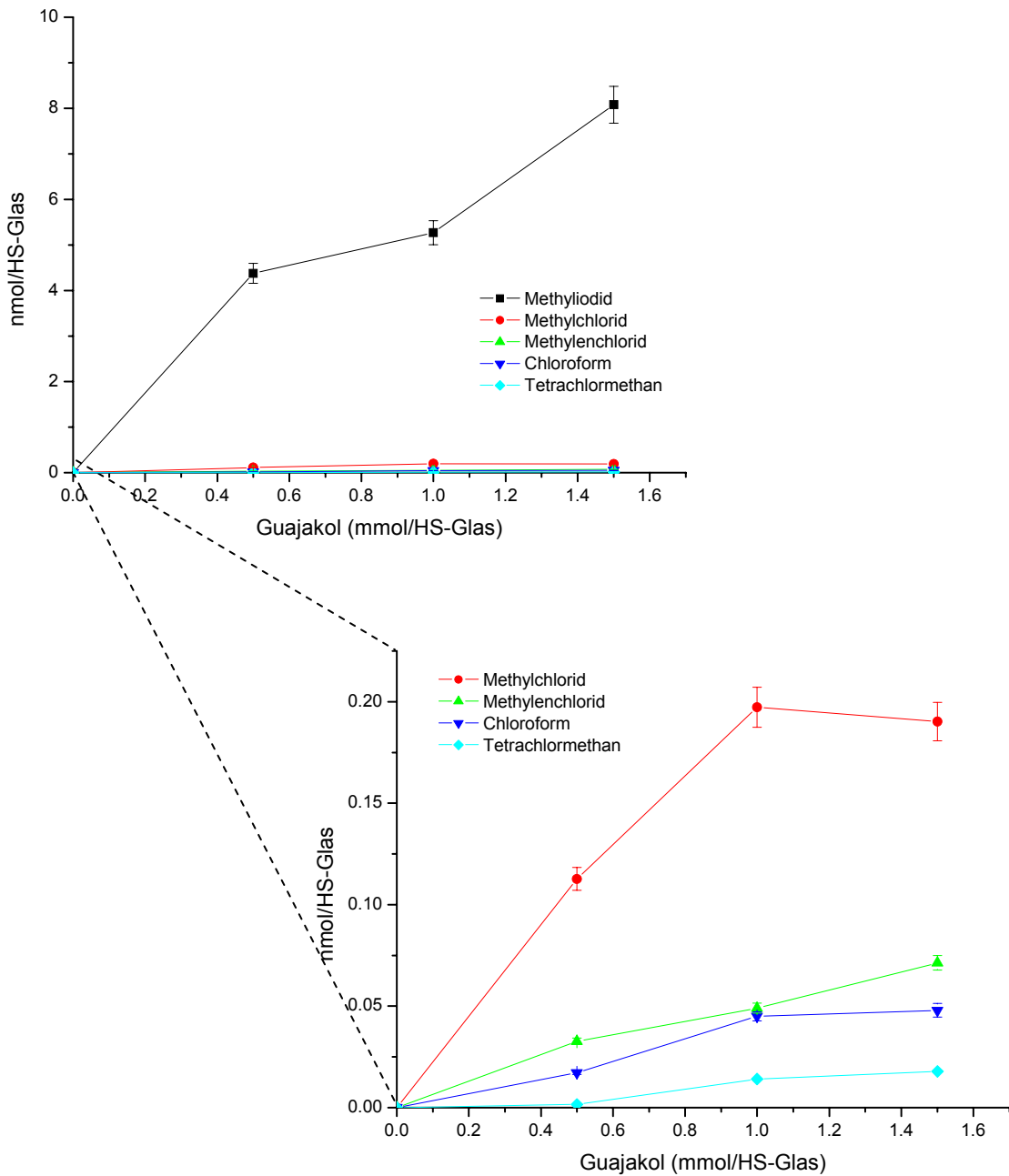


Abb. 3.8. : Ergebnisse der Versuchsreihe mit Kaliumiodat und Kupfer(II)-Chlorid in Abhängigkeit von Guajakol mit Vergrößerung der Ordinate

Die Messungen wurden mit dem GC-MS durchgeführt, was auch die Identifizierung von Methylenchlorid, Chloroform, Perchlormethan und Methylchlorid ermöglichte. Die chlorierten Verbindungen sind durch den Einsatz des Kupfer(II)-Chlorids gebildet worden, da mit dem Oxidationsmittel entsprechende Mengen von Cl^- zugefügt wurden. Da Methyliodid mengenmäßig allerdings stark dominiert, wurden die chlorierten Kohlenwasserstoffe als Ausschnitt der ersten Abbildung noch einmal vergrößert dargestellt.

Prinzipiell lässt sich also feststellen, dass Methyliodid und verschiedene chlorierte Kohlenwasserstoffe aus dem Reaktionsgemisch hervorgehen. Weiterhin nimmt die Konzentration der halogenierten Kohlenwasserstoffe mit Anstieg der Guajakol-Konzentration zu. Methyliodid überwiegt bei der hier dargestellten Produktion von halogenierten Kohlenwasserstoffen, gefolgt von Methylchlorid, Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachlormethan. Betrachtet man nur die chlorierten Verbindungen, so wird deutlich, dass am meisten einfach chloriertes Methylchlorid gebildet wird, gefolgt von der zweifach chlorierten Verbindung Methylenchlorid, dem dreifach chlorierten Chloroform und schließlich dem vierfach chlorierten Tetrachlormethan. Festzuhalten bleibt weiterhin, dass es sich bei allen Verbindungen um C_1 -Körper handelt, was auf die Struktur des Guajakols mit seiner relativ leicht angreifbaren Methoxy-Gruppe zurückzuführen ist, von der die Methyl-Gruppe abgespalten werden kann.

Eine gesonderte Rolle kommt in diesem und den im Folgenden beschriebenen Versuchsansätzen dem Kaliumiodat (KIO_3) zu. Im Vergleich zu den Ansätzen mit Kaliumiodid ist die Menge an produziertem Methyliodid um ein Vielfaches höher. Auf diesen Effekt soll später noch eingegangen werden.

Abhängigkeit der Reaktion von Kaliumiodat (GC-MS)

Die folgende Abbildung (Abb. 3.9.) zeigt die Abhängigkeit der Bildung von halogenierten Kohlenwasserstoffen von der Kaliumiodat- Konzentration. Während dieser Versuchsreihe waren die Kupferchlorid- und die Guajakol- Konzentrationen konstant. Die Ansätze wurden vor den Messungen im Agitator erwärmt, um größtmögliche Konzentrationen der Reaktionsprodukte zu erreichen.

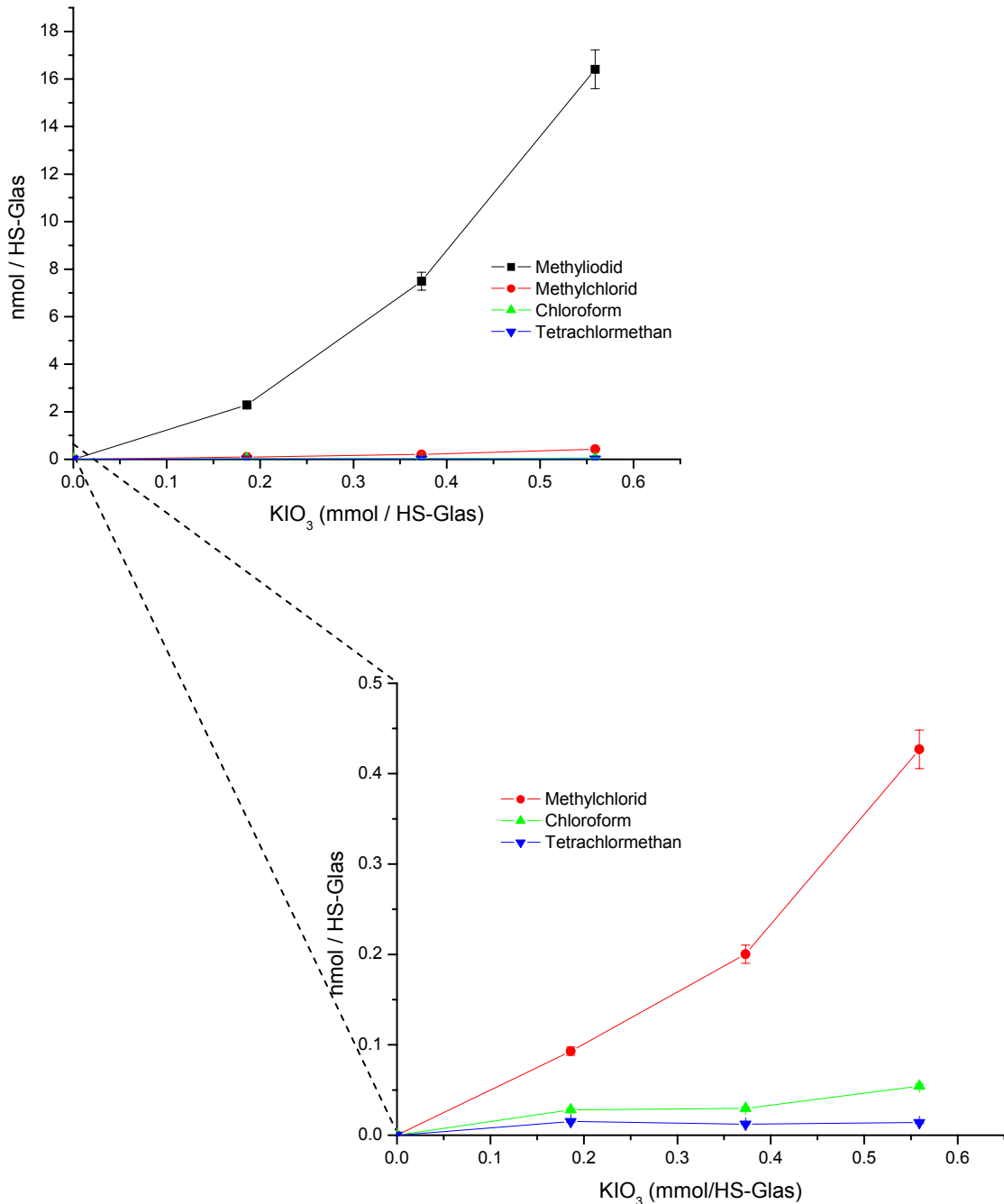


Abb. 3.9. : Ergebnisse der Versuchsreihe mit Guajakol und Kupfer(II)-Chlorid in Abhängigkeit von Kaliumiodat mit Vergrößerung der Ordinate

Der Anstieg der Konzentration der Reaktionsprodukte mit zunehmender Menge an zugegebenem Kaliumiodat ist deutlich in der Grafik zu erkennen. Abb. 3.9. ist außerdem zu entnehmen, dass Methyljodid auch in diesem Fall das Hauptprodukt der Reaktion ist. Die Konzentrationen der chlorierten Kohlenwasserstoffe sind um ein Vielfaches geringer und werden zur besseren Übersicht noch einmal vergrößert dargestellt. Auch hier lässt sich die mengenmäßige Abstufung der Reaktionsprodukte von Methyljodid über Methylchlorid (1 Cl) und Chloroform (3 Cl), hin zum Tetrachlormethan (4 Cl) beobachten. In diesem Fall handelt es sich bei den Produkten wiederum ausschließlich um C₁-Verbindungen.

Weiterhin ist festzustellen, dass die Menge an produziertem Methyljodid erneut weitaus größer ist, als die während der Versuchsreihen mit Kaliumiodid gemessenen Werte (vergl. Abb. 3.4.)

Abhängigkeit der Reaktion von Kupfer(II)-Chlorid (GC-MS)

Abbildung 3.10. zeigt die Ergebnisse einer weiteren Versuchsreihe, während der die Abhängigkeit der Bildung der halogenierten Kohlenwasserstoffe von der Konzentration des Kupfer(II)-Chlorids untersucht wurde. Während der gesamten Versuchsreihe wurden 100 mg Kaliumiodat und 2 mmol Guajakol pro Ansatz eingesetzt und die Proben wurden auch in diesem Fall eine Stunde im Agitator bei 50°C erwärmt.

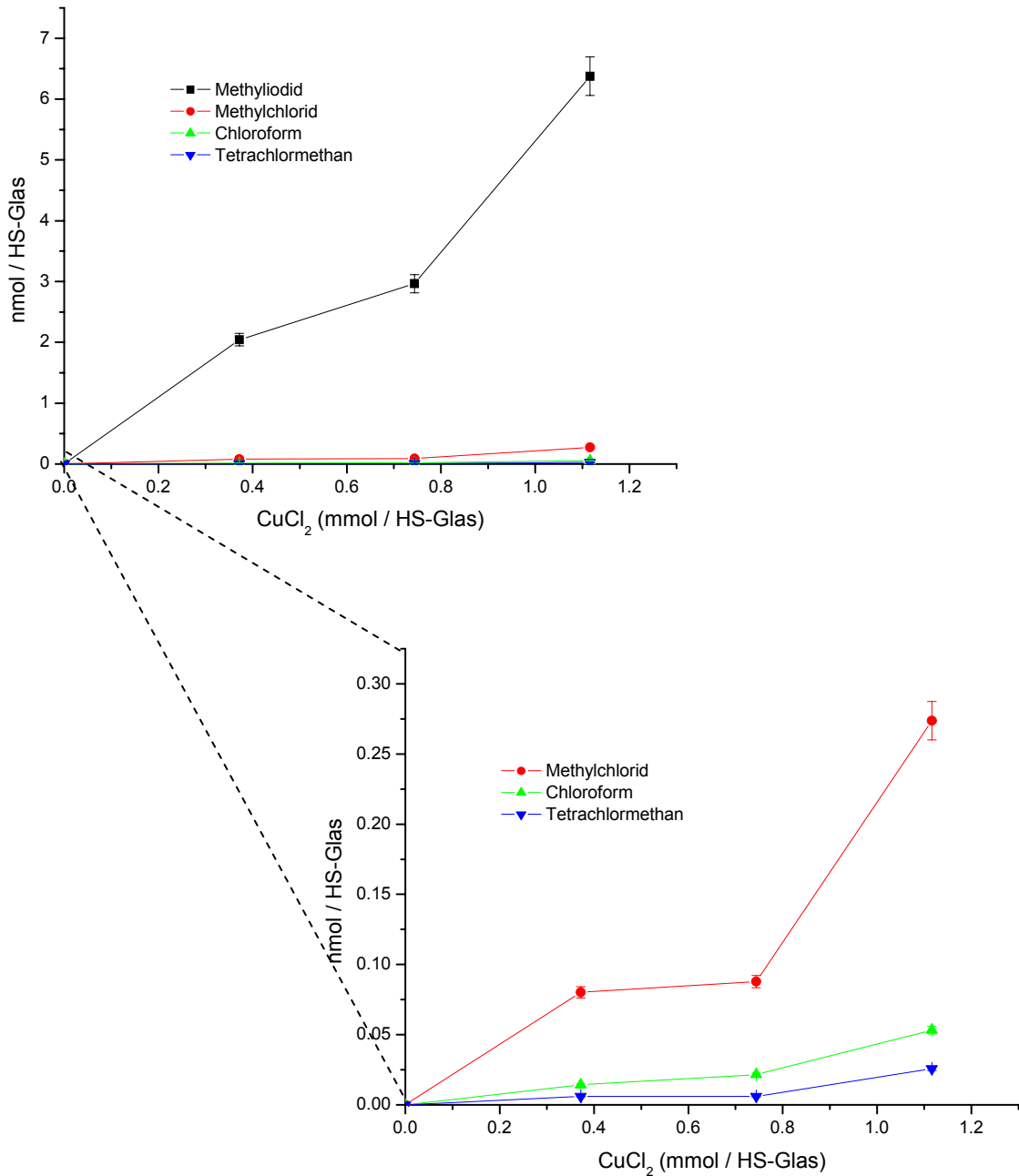


Abb. 3.10. : Ergebnisse der Versuchsreihe mit Guajakol und Kaliumiodat in Abhängigkeit von Kupfer(II)-Chlorid mit Vergrößerung der Ordinate

Auch in diesem Fall nimmt die Konzentration der halogenierten Kohlenwasserstoffe mit steigender CuCl_2 -Konzentration zu. In Hinblick auf die entstandenen Mengen der Reaktionsprodukte zeigt sich ein ähnliches Bild wie in der vorhergegangenen Versuchsreihen: Methyljodid dominiert eindeutig, gefolgt von Methylchlorid, Chloroform und Perchlormethan. Ferner ist die Ausbeute an Methyljodid erneut weitaus höher als die der Versuche mit Kaliumiodid (vergl. Abb. 3.4.).

3.3. Vergleich der Oxidationsmittel

Der Einfluss des Kaliumiodats auf die Stärke der Reaktion stand im Mittelpunkt weiterer Versuchsansätze, deren Ergebnisse in Abbildung 3.11. dargestellt sind. Es werden pro Oxidationsmittel (1 mmol) jeweils die Methyljodid-Konzentrationen nach Zugabe von Kaliumiodid (1 mmol) denen der Versuche mit Kaliumiodat (1 mmol) gegenübergestellt.

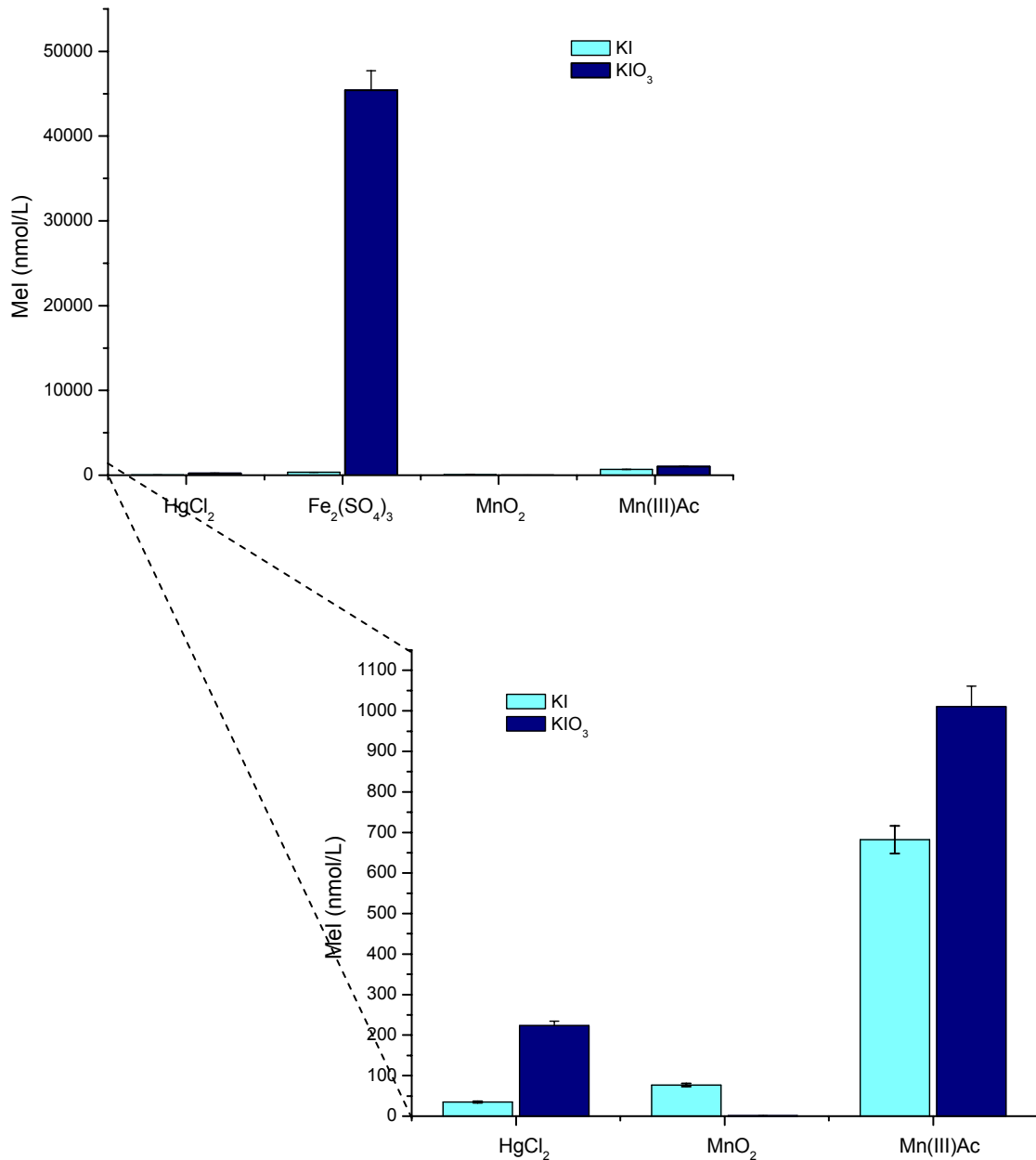


Abb. 3.11. : Vergleich der Stärke der verschiedenen Oxidationsmittel mit Vergrößerung

Abbildung 3.11. lässt deutlich erkennen, dass das Kaliumiodat in Kombination mit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ mit Abstand den größten Anstieg der Konzentration des Methyljodids zur Folge hat. Auch im Fall von HgCl_2 und Mn(III)-Acetat wird die Ausbeute an Methyljodid durch Kaliumiodat im Vergleich zum Kaliumiodid erhöht, beim MnO_2 zeigt sich allerdings der gegenteilige Effekt, was an der geringen Löslichkeit des Mangandioxids liegen kann.

Aus diesem Zusammenhang ergibt sich die Frage, ob das Kaliumiodat nur im Zusammenhang mit einem weiteren Oxidationsmittel die Reaktion verstärkt, oder ob es auch ohne Zugabe der Metallsalze zur Bildung von Methyljodid beitragen kann. Die Ergebnisse einer entsprechenden Versuchsreihe sind in Abbildung 3.12. dargestellt. Es handelt sich um einen Vergleich zweier Testreihen, wobei jeweils die Temperaturabhängigkeit der Reaktion gezeigt ist. Bei Mischung von Guajakol (2 mmol), Kaliumiodat (100 mg) und Kupfer(II)-Chlorid (100 mg) ist eindeutig eine Produktion von Methyljodid schon bei Zimmertemperatur feststellbar. Sobald die Ansätze im Agitator beheizt werden, erhöht sich auch die Ausbeute. Die Kombination von Guajakol (2 mmol) mit Kaliumiodat (100 mg) alleine zeigt zum einen eine weitaus geringere Bildung von Methyljodid, ferner ist keine Zunahme der Konzentration durch ein Erhitzen der Probe feststellbar. Die erhöhten Konzentrationen der Versuchsreihen mit Kaliumiodat gegenüber vergleichbaren Ansätzen mit Kaliumiodid sind also auf eine Kombination der Metallsalze mit dem Kaliumiodat zurückzuführen, das als alleiniges Oxidationsmittel keine besondere Wirkung zeigt.

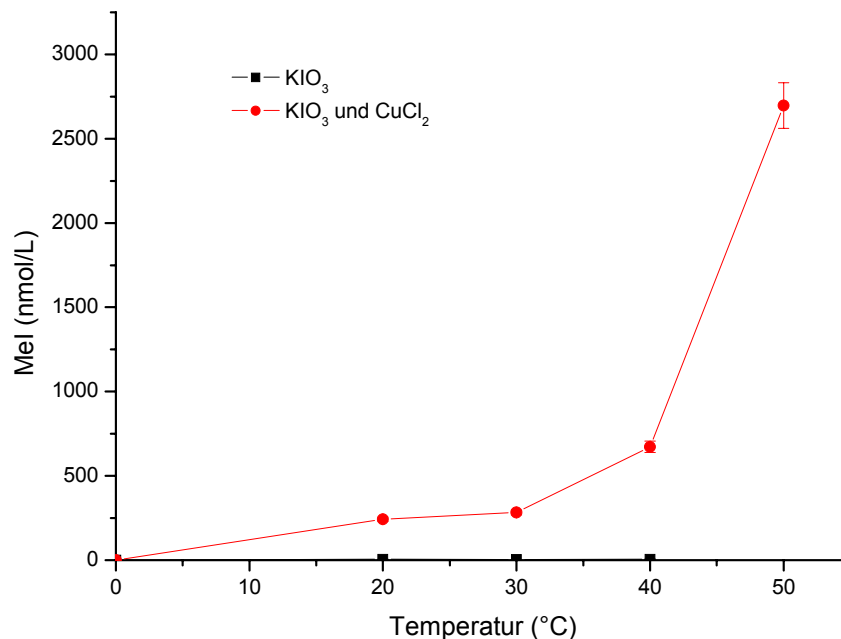


Abb. 3.12. : Temperaturabhängigkeit der Reaktion und Wirkungsweise des Kaliumiodats

3.4. Vergleich der Monohalomethane

Auf die abiotische Bildung der Monohalomethane Methylbromid und Methylchlorid soll an dieser Stelle gesondert eingegangen werden. In der folgenden Grafik (Abb. 3.13.) sind die Ergebnisse von zwei Versuchsreihen, einmal mit Mangan(III)-Acetat und andererseits mit Kupfer(II)-Chlorid als Oxidationsmittel, dargestellt. Den Proben wurde anstatt Kaliumiodid Kaliumbromid oder Kaliumchlorid zugefügt, bevor sie im Agitator bei 50°C inkubiert wurden.

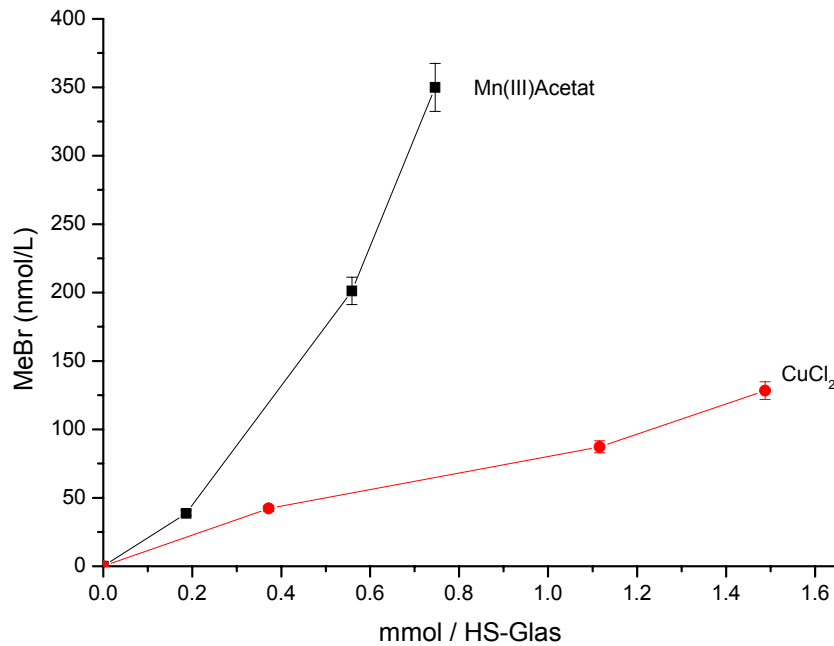


Abb. 3.13. : Ergebnisse von zwei Versuchsreihen zur Bildung von Methylbromid mit Mangan(III)-Acetat und Kupfer(II)-Chlorid als Oxidationsmittel

In beiden Fällen ist eine Produktion von Methylbromid festzustellen. Aber auch hier wird deutlich, dass Mangan im Vergleich zu Kupfer das stärkere Oxidationsmittel ist. Die Methylbromid- Konzentrationen erreichen nach Einsatz von Mangan(III)-Acetat Werte von bis zu 350 nmol/L, wobei die Addition einer vergleichbaren Menge von Kupfer(II)-Chlorid zur Bildung von nur ca. 60 nmol/L führt.

Im Fall von Methylchlorid zeigt sich ein anderes Bild. Wie in Abbildung 3.14. dargestellt sind die höheren Methylchlorid-Konzentrationen nach Einsatz von Kupfer(II)-Chlorid nachgewiesen wurden.

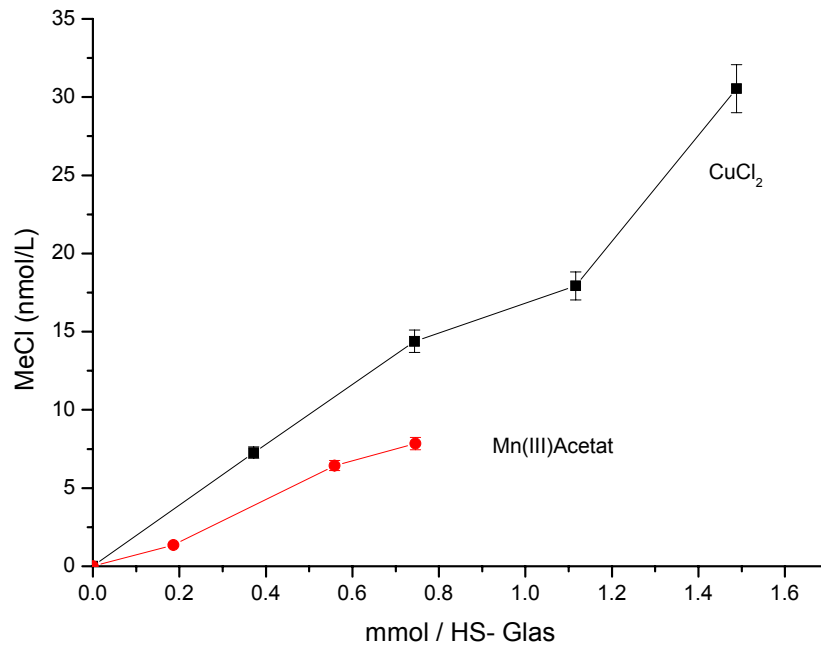


Abb. 3.14. : Ergebnisse von zwei Versuchsreihen zur Bildung von Methylchlorid mit Mangan(III)-Acetat und Kupfer(II)-Chlorid als Oxidationsmittel

Nach Zugabe von ca. 0,8 mmol Kupfer(II)-Chlorid werden ca. 15 nmol/L Methylchlorid gebildet, wobei es nach Einsatz von der äquivalenten Menge Mangan(III)Acetat 7 nmol/L sind. Dies liegt darin begründet, dass das Oxidationsmittel Kupfer(II)-Chlorid selbst noch einen Anteil an Chlorid in die Probelösung einbringt und diese somit einen höheren Chlorid-Gehalt besitzt als ein vergleichbarer Ansatz mit Mangan(III)-Acetat. Da die Bildung der Monohalomethane aber auch vom Chlorid-, Bromid- oder Iodid-Gehalt der Lösung abhängt (vergl. Abb. 3.6.), werden im Vergleich höhere Konzentrationen nach Einsatz von Kupferchlorid erreicht.

Die Daten zum Vergleich der drei Monohalomethane sind in Abbildung 3.15. zusammengefasst. Hierzu wurden drei Versuchsreihen mit jeweils unterschiedlichen Salzen (KI, KBr und KCl) angesetzt, im Agitator erwärmt und im GC-MS in Abhängigkeit der Mangan(III)-Acetat- Konzentration gemessen.

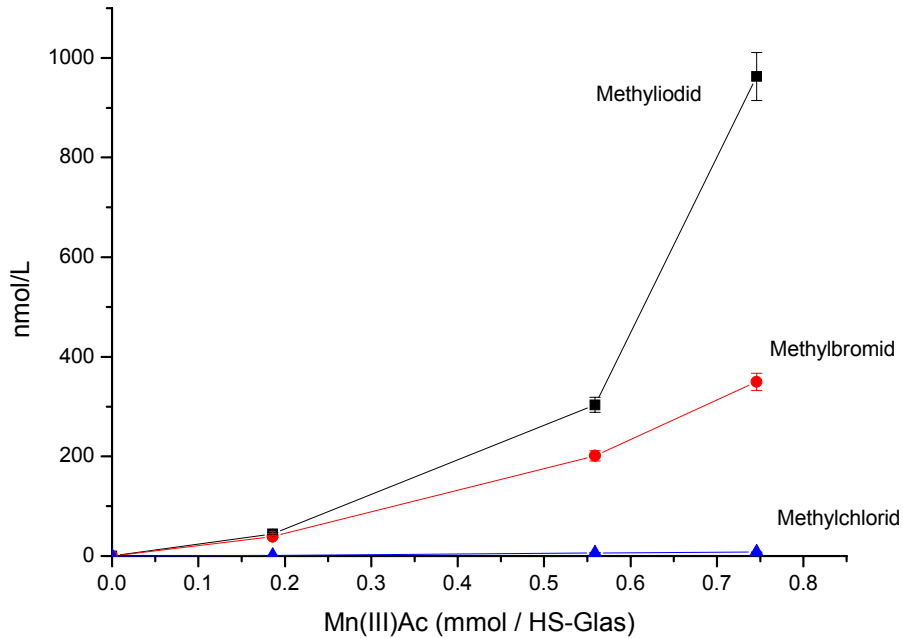


Abb. 3.15. : Vergleich der Bildung der Halomethane aus einem Versuchsansatz mit Guajakol, dem entsprechenden Salz und Mangan(III)-Acetat als Oxidationsmittel

Es ergibt sich aus der Menge der produzierten halogenierten Kohlenwasserstoffe folgende Reihenfolge: **Methyljodid > Methylbromid > Methylchlorid**.

Auffällig ist hierbei, dass die gemessenen Methyljodid- Konzentrationen weitaus höher liegen, als die der Messungen im GC-ECD unter vergleichbaren Bedingungen, was darin begründet liegt, dass der dynamische Bereich des Elektroneneinfangdetektors schon bei Konzentrationen > 200 nmol/L überschritten wird. Dieser Effekt wurde schon in Kapitel 2.3.2. eingehender behandelt. Ein direkter Vergleich der Analytoren anhand entsprechender Chromatogramme ist im Anhang (A21 - A23) zu finden.

3.5. Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Reaktion

Abhängigkeit der Reaktion von der Zeit bei Zimmertemperatur (GC-MS)

Die folgende Grafik (Abb. 3.16.) zeigt die Zeitabhängigkeit der Bildung von verschiedenen halogenierten Kohlenwasserstoffen aus einer Mischung von Guajakol (2 mmol), Kaliumiodat (100 mg) und Kupfer(II)-Chlorid (100 mg) in wässriger Lösung.

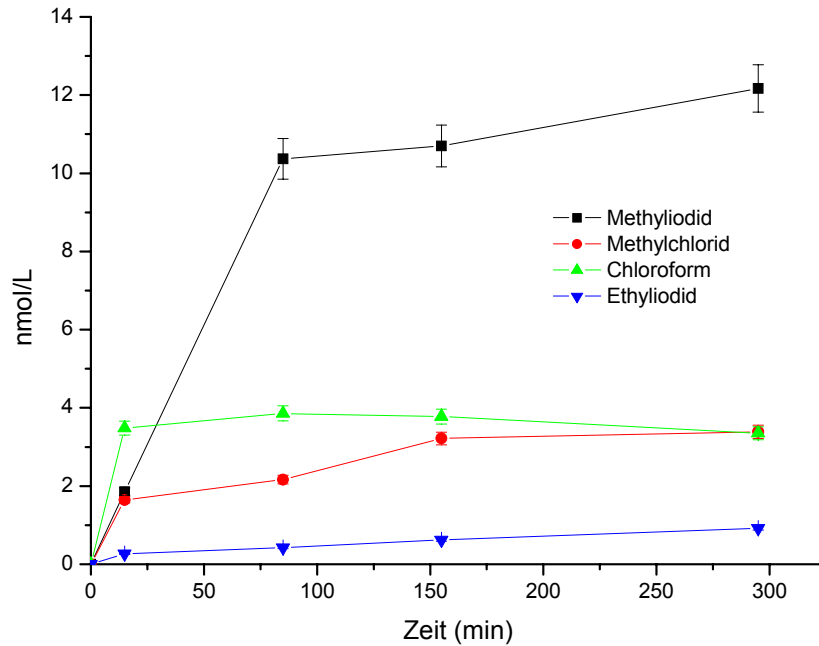


Abb. 3.16. : Zeitabhängigkeit der Bildung halogenierter Kohlenwasserstoffe aus einer Mischung von Guajakol, Kaliumiodat und Kupfer(II)-Chlorid

In diesem Fall wurden die Versuchsansätze nicht bei einer Temperatur von 50°C geschüttelt, sondern nach entsprechender Reaktionszeit (15 min, 85 min, 155 min und 295 min) bei Zimmertemperatur im GC-MS gemessen.

Detektiert werden konnten Methyljodid, Chloroform, Methylchlorid und Ethyljodid. Grundsätzlich zeigt sich, dass die Konzentrationen der halogenierten Kohlenwasserstoffe gerade während der ersten 20 bis 60 Minuten schnell ansteigen, und sich später langsam einem endgültigen Wert annähern. Die Tatsache, dass die Ausbeute der Reaktion im Vergleich zu anderen Versuchsreihen (Abb. 3.8., 3.9., 3.10.) relativ gering erscheint liegt darin begründet, dass die Versuchsansätze nicht im Agitator erwärmt und geschüttelt wurden, da die Reaktion bei Zimmertemperatur beobachtet werden sollte.

Abhängigkeit der Reaktion von der Temperatur (GC-MS)

Ferner wurde ein Gemisch aus Guajakol, Kaliumiodat und Kupfer(II)-Chlorid in wässriger Lösung auf die Temperaturabhängigkeit der Bildung von halogenierten Kohlenwasserstoffen untersucht. Hierbei wurden die Versuchsansätze jeweils eine Stunde bei 20°C, 30°C, 40°C oder 50°C im Agitator inkubiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.17. zusammengefasst.

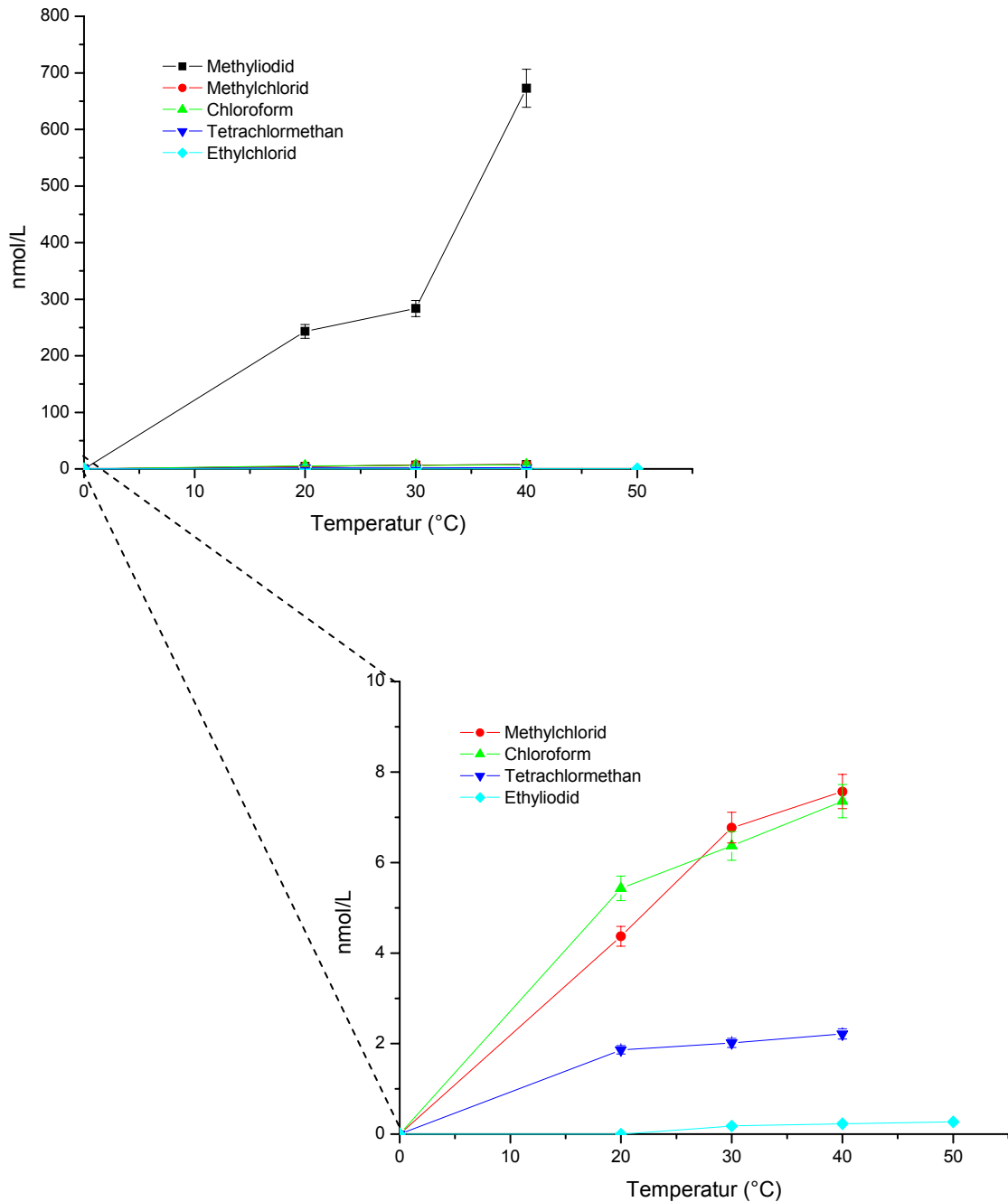


Abb. 3.17.: Temperaturabhängigkeit der abiotischen Bildung von Organohalogenverbindungen

Es ist deutlich zu erkennen, dass Methyljodid wieder das dominierende Reaktionsprodukt darstellt, gefolgt von Methylchlorid, Chloroform, Tetrachlormethan und Ethyljodid. Mit steigender Temperatur nimmt auch die Konzentration der Reaktionsprodukte zu, es lässt sich also eindeutig eine Temperaturabhängigkeit der Reaktion nachweisen, wobei sich zeigt, dass die höchsten Produktionsraten ab einer Temperatur von 30°C bis 40°C erreicht werden.

3.6. Catechol und Huminsäure als Modellsubstanzen

Nachdem Guajakol als Modellsubstanz für den organischen Gehalt eines Bodens eingehend betrachtet wurde, soll in geringerem Umfang auch auf Catechol und Huminsäure eingegangen werden, wozu folgende Versuchansätze vorbereitet wurden:

1. Catechol (2 mmol) + Oxidationsmittel (1 mmol) + Kaliumiodid (10 mmol)
2. Catechol (2 mmol) + Oxidationsmittel (1 mmol) + Kaliumiodat (100 mg)
3. Huminsäure (100 mg) + Kupfer(II)-Chlorid (50 mg) + Kaliumiodat (50 – 150 mg).

Die eingesetzten Modellsubstanzen unterscheiden sich vom Guajakol durch ihre Struktur. Catechol ist auch eine phenolische Verbindung, besitzt aber anstatt einer Methoxy- eine OH-Gruppe in ortho-Stellung. Huminsäure dagegen kann nicht durch eine bestimmte Formel beschrieben werden, da sie sich vom Huminstoff (vergl. Abb. 2.1.) ableitet und verschiedenste funktionelle Gruppen besitzt.

Die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe (s. Abb. 3.18.) zeigen, dass sowohl Methyljodid als auch Ethyljodid aus der Kombination der jeweiligen Modellsubstanzen gebildet werden.

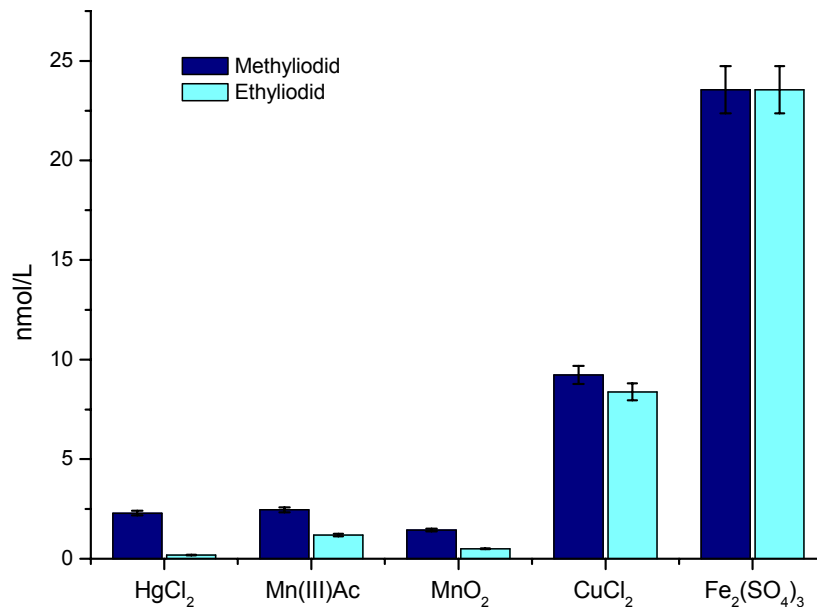


Abb. 3.18. : Vergleich der Stärke der verschiedenen Oxidationsmittel während der Bildung von Methyl- und Ethyljodid nach Einsatz der Modellsubstanzen Catechol und Kaliumiodid

In diesem Fall stellen die Ansätze mit Eisen und Kupfer mit mehr als 20 nmol/L, bzw. mit 8 bis 10nmol/L Methyljodid und Ethyljodid die stärksten Oxidationsmittel dar, der Einsatz von Quecksilber und Mangan führt zu einer Bildung von weitaus weniger Methyljodid und Ethyljodid. Insgesamt liegen

die Werte niedriger als die der Versuchsreihen mit Guajakol. Zusätzlich konnte im Fall von HgCl_2 und CuCl_2 noch eine Bildung von Methylchlorid von 2,15 nmol/L und 4,90 nmol/L festgestellt werden.

Im Gegensatz zu Guajakol als Modellsubstanz kann nach Einsatz von Catechol eine deutliche Produktion von Ethyliodid nachgewiesen werden. Hieraus folgt, dass während der Reaktion mit Catechol im Gegensatz zur Abspaltung der Methylgruppe im Fall von Guajakol, ein Aufbrechen des C_6 -Rings erfolgt.

Die Resultate der anschließenden Analysen (Abb. 3.19.) der Ansätze mit Kaliumiodat bestätigen teilweise die während der Versuchsreihen mit Guajakol gesammelten Erkenntnisse über die Rolle des Iodats während der Reaktion. Die Versuche mit den Oxidationsmitteln Kupfer und Eisen zeigen eine weitere Erhöhung der Ausbeute an Methyliodid mit 20 nmol/L und bis zu 70 nmol/L. Die Konzentration des Ethyliodids konnte in beiden Fällen allerdings nicht weiter gesteigert werden. Weiterhin kann in den Versuchsansätzen mit HgCl_2 , Mn(III)-Acetat und MnO_2 keine Zunahme der Konzentrationen der iodierten Verbindungen gegenüber den Versuchen mit Kaliumiodid festgestellt werden. Die Bildung von Methylchlorid während der Experimente mit HgCl_2 (2,7 nmol/L) und CuCl_2 (8,9 nmol/L) kann prinzipiell bestätigt werden. Grundsätzlich liegen die Konzentrationen der halogenierten Kohlenwasserstoffe nach Zugabe von Catechol aber niedriger als die der Versuchsreihen mit Guajakol als Modellsubstanz.

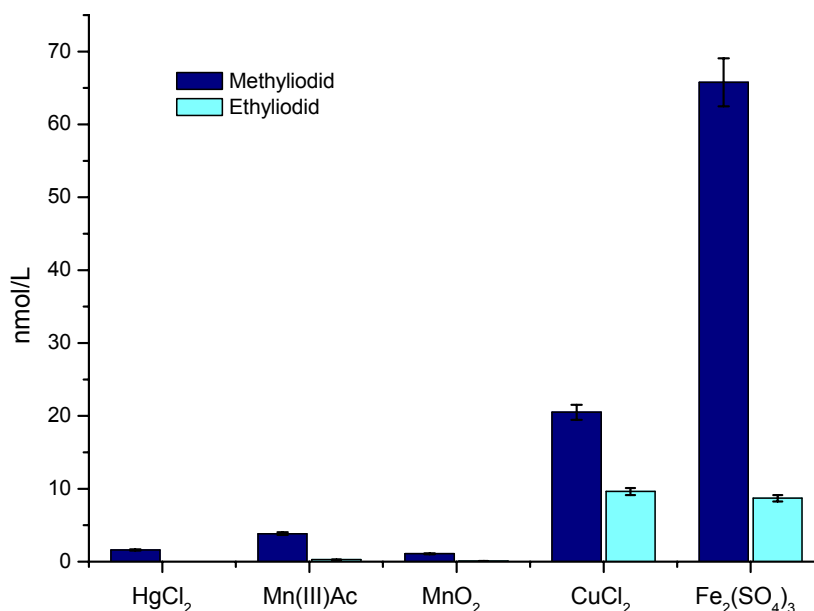


Abb. 3.19. : Vergleich der Stärke der verschiedenen Oxidationsmittel während der Bildung von Methyl- und Ethyliodid nach Einsatz der Modellsubstanzen Catechol und Kaliumiodat

Verwendet man Huminsäure als organische Modellsubstanz, so zeigt sich folgendes Bild (Abb. 3.20.):

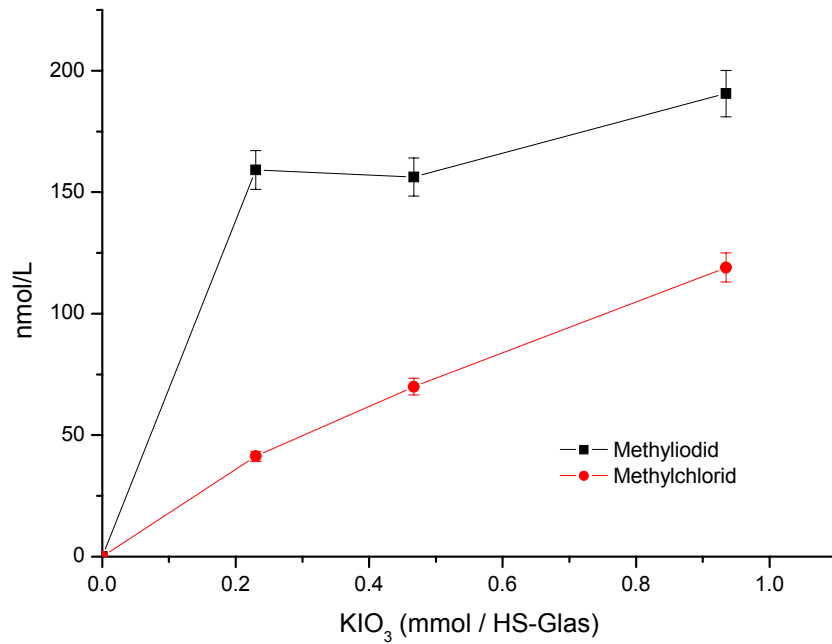


Abb. 3.20. : Ergebnisse der Versuchsreihe mit Huminsäure und Kaliumiodid, bzw. Kaliumchlorid in Abhängigkeit von Kaliumiodat

Die Produktion von Methyljodid und Methylchlorid kann auch in diesem Fall nachgewiesen werden. Wie schon während anderer Versuchsreihen beobachtet, nehmen die Konzentrationen der Organohalogenverbindungen mit steigender Zugabe von Kaliumiodat zu, wobei im Fall der Huminsäure zwar mehr Methyljodid und Methylchlorid gebildet wird, als in den Ansätzen mit Catechol, allerdings liegen die Werte noch unter denen der Versuchsreihen mit Guajakol.

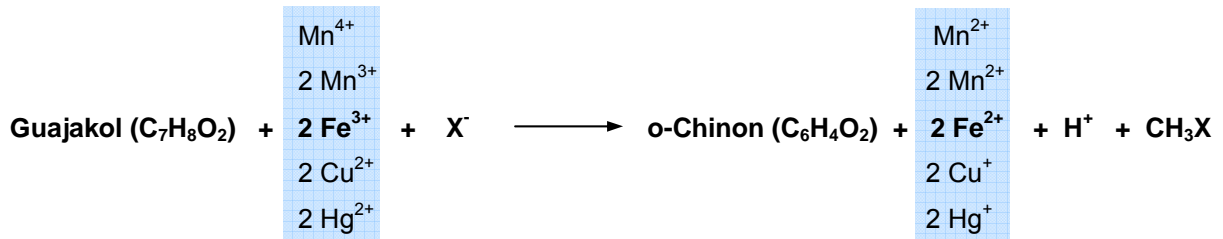
3.7. Schlussfolgerungen

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass während der Modellversuche unter Einsatz von Fe(III), Mn(III), Mn(IV), Cu(II), und Hg(II) als Oxidationsmittel eine abiotische Bildung von verschiedenen halogenierten Kohlenwasserstoffen stattfindet. Als Reaktionsprodukte ließen sich neben Methyljodid, Methylbromid und Methylchlorid weiterhin Methylenechlorid, Chloroform, Tetrachlormethan und Ethyljodid nachweisen. Ferner konnte gezeigt werden, dass eine Addition von Kaliumiodat die Reaktion verstärken kann, und dass diese im Allgemeinen von folgenden Faktoren abhängig ist:

- der Konzentration des Oxidationsmittels
- der Konzentration des Halogenids
- der Konzentration der organischen Modellschubstanz
- der Temperatur
- der Zeit

Außerdem lässt sich nachweisen, dass die Konzentrationen der chlorierten Verbindungen mit dem Grad der Chlorierung abnehmen: $\text{CH}_3\text{Cl} > \text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{CHCl}_3 > \text{CCl}_4$.

Für die Reaktion von Guajakol mit Halogenid und den untersuchten Oxidationsmitteln ergibt sich also folgender Zusammenhang (wobei X = Cl, Br, I):



Das Kaliumiodat nimmt offensichtlich keinen direkten Einfluss auf die Abspaltung der Methylgruppe, besitzt aber das Potenzial, die anderen Oxidationsmittel während der Reaktion zu recyceln, so dass sie dieser erneut in oxidiertener Form zur Verfügung stehen:

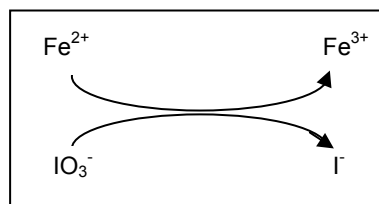


Abb. 3.21. : Oxidation von Fe^{2+} durch IO_3^-

Setzt man diese Ergebnisse nun in Bezug zu den natürlichen Vorkommen der untersuchten Metalle in Böden, so zeigt sich, dass das Eisen mit Abstand die höchsten Konzentrationen aufweist (0,2 bis 5%). Es folgt das Mangan mit Werten zwischen 40 und 1000 mg/kg, darauf das Kupfer mit 2 bis 40 mg/kg und schließlich das Quecksilber mit 0,02 bis 0,5 mg/kg. So wird deutlich, dass der Einsatz von Mangan zwar während der Versuchsreihen im Labor zur Bildung der größten Mengen halogenierter Kohlenwasserstoffe geführt hat, das Eisen aber während natürlicher Vorgänge wahrscheinlich eine größere Rolle spielt.

4. Untersuchung von Bodenproben der Insel Lanzarote

4.1. Geographischer und geologischer Überblick

Da sich diese Arbeit aus reinen Modellversuchen im Labor und der Untersuchung von natürlichen Bodenproben zusammensetzt, soll an dieser Stelle ein kurzer geographischer und geologischer Überblick über das Probennahmegebiet, die Insel Lanzarote (Spanien), gegeben werden, wobei auch auf den Einfluss von Staubstürmen aus der Sahara auf diese Region eingehender eingegangen wird. Im Anschluss werden die analytischen Methoden zur Charakterisierung dieser Proben kurz vorgestellt.



Abb. 4.1. : Übersichtskarte der Insel Lanzarote

Lanzarote ist die nordöstlichste, und mit einer Fläche von 800 km² noch eine der vier größten Inseln der Kanaren (s. Abb. 4.1.). Diese bilden mit den Azoren, Madeira, Selvagens und den Kapverden die Gruppe der Makronesen, oder mittelatlantischen Vulkaninseln. Die Kanarischen Inseln reichen zwischen 27°40' und 29°20' n. Br. von etwa 13° bis 18° w. L., womit ihre O-W Erstreckung fast 500 km beträgt. Die geringste Entfernung zum benachbarten afrikanischen Festland (Kap Juby - Fuerteventura) beträgt nur wenig mehr als 100 km. Die Insel Lanzarote liegt etwa auf derselben Höhe wie die nördliche Sahara und ist NO-SW ausgerichtet, ca. 60 km lang und 20 km breit. Die Entfernung zum Afrikanischen Kontinent beträgt ca. 130 km. Das Klima der Kanarischen Inseln ist generell mediterran. Durch die in Relation zu den anderen Inseln geringere Höhe ist das Klima auf Lanzarote allerdings als semiarid bis arid zu beschreiben. Die mittleren Jahresniederschläge liegen um 140 mm und sind hiermit die niedrigsten des Archipels.

Auf die geologische Entwicklung soll hier nur kurz im Rahmen eines generellen Überblicks eingegangen werden. Wichtig ist im Zuge dieser Arbeit vor allem die chemische Zusammensetzung der Gesteine Lanzarotes (s. Tab. 4.1.). Da mineralische Staubeinträge untersucht werden sollen ist es wesentlich, diese mit den lokalen Gesteinen vergleichen zu können, um Mischungen mit

entsprechenden Mineralen oder Verwitterungsprodukten zu identifizieren, und ihren Einfluss auf die abiotische Bildung von halogenierten Kohlenwasserstoffen abschätzen zu können.

Das Fundament der Kanaren wird von stark erodierten, mächtige Schildvulkanen gebildet, deren Alter von den Ostinseln („Basement Complex“ in Fuerteventura – 26 Mio. Jahre, „Pre Basalt Series“ Lanzarote – 19 Mio. Jahre) zu den Westinseln („Tabelland Basalt Series“ in La Palma – 3 Mio. Jahre) stark abnimmt (Mitchell-Thomé, 1976). Erklärt wird dies mit einer ortsfesten Magmenkammer, die immer wieder aktiviert wurde, deren Effusionsgebiet jedoch in Folge plattentektonischer Bewegung eine relative Verlagerung von Ost nach West erfuhr (Schmincke, 1976). Es existieren allerdings noch andere Hypothesen zur Entstehung der Kanarischen Inseln, die die vulkanische Tätigkeit in Zusammenhang mit einer Fraktur in Verlängerung des Atlasgebirges, bzw. mit dem Anheben von Blöcken in der Übergangszone von ozeanischer zu kontinentaler Kruste bringen (siehe Araña und Carracedo, 1979).

Für Lanzarote wird eine Folge von ca. 5 km Kissenlava, ca. 3 km Sedimenten und einer ca. 5 km mächtigen submarinen Lavalage angenommen, die über der in 13 km Tiefe liegenden marinen Erdkruste liegt. Die Insel selbst wird überwiegend aus Laven und Pyroklastika aufgebaut, die auf ca. 90% der Inselfläche das Substrat zur Bodenentwicklung bilden. Diese Vulkanite werden in sechs basaltische Serien unterteilt:

- **Basaltische Subserie I (> 5 Mio. Jahre):**
Große fissurale Eruptionen mit dazwischen liegenden zentralen Eruptionen von mehreren hundert Metern Mächtigkeit, die ausgedehnte Hochebenen schufen, deren Oberfläche größer als die der heutigen Insel war. Alle Materialien sind alkalisch-basische Basalte. Die Basis ist kleinflächig zum einen mit trachytischen Materialien durchsetzt, zum anderen sind miozäne marine Sedimente dazwischengeschaltet.
- **Basaltische Subserie II_A (150.000 Jahre):**
Lava und Vulkankegel wie II_B mit fortgeschrittener Erosion über 50 m Strandterrasse
- **Basaltische Subserie II_B (80.000 Jahre):**
Basaltische Lava und große erodierte Vulkankegel aus Cinders über 15 bis 20 m Strandterrasse
- **Basaltische Subserie III (40.000 Jahre):**
Vorherrschend basaltische Lava mit großen, gut erhaltenen Vulkankegeln aus Cinders, mit Caliche-Oberflächen, über 10 m Strandterrasse
- **Basaltische Subserie IV_A (6.000 Jahre):**
Vorherrschend basaltische Lava und Vulkankegel aus Lapilli und Cinders von prähistorischen Eruptionen ohne Caliche-Oberflächen, über 1 bis 2 m Strandterrassen

➤ **Basaltische Subserie IV_B (250 Jahre):**

Vorherrschend basaltische Lava und Vulkankegel aus Lapilli und Cinders von historischen Eruptionen (1730 bis 1736 und 1824).

Die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Serien wird im Folgenden tabellarisch zusammengefasst:

Gesteinsserie Analysezahl	I	II	III	IV _A	IV _B	Alle	St. Abw. Abw. von Ø **
	16	2	10	15	12	55	
	Ø Geh. % Bereich %		Ø Geh. % Bereich %	Ø Geh. % Bereich %	Ø Geh. % Bereich %	Ø Geh. % Abw. von Ø *	
SiO ₂	42,30 39,0 - 46,3	45,80 -	45,20 42,5 - 47,1	44,30 40,3 - 38,0	47,00 42,4 - 50,2	44,50 +13, -12	2,7
Al ₂ O ₃	12,90 10,6 - 16,6	12,40 -	13,20 12,0 - 14,0	12,60 11,2 - 14,0	12,80 11,1 - 13,8	12,80 +29, -18	1,1
Fe ₂ O ₃	5,30 2,1 - 12,4	2,70 -	3,50 2,0 - 7,2	4,30 2,2 - 9,4	2,80 1,0 - 5,0	4,00 +210, -76	2,1
FeO	6,60 0,5 - 9,6	8,20 -	8,20 4,6 - 9,5	7,20 3,0 - 9,0	8,40 6,7 - 10,4	7,50 +40, -94	1,8
Fe _t	8,80 8,2 - 9,2	8,30 -	8,80 8,4 - 9,4	8,60 8,0 - 9,5	8,50 7,9 - 10,4	8,60 +20, -9	0,4
MnO	0,17 0,15 - 0,2	0,17 -	0,16 0,14 - 0,19	0,16 0,14 - 0,21	0,14 0,11 - 0,2	0,16 +33, -30	0,0
MgO	12,40 4,9 - 18,2	12,30 -	11,30 8,1 - 15,7	11,60 10,4 - 13,5	11,30 9,0 - 14,5	11,70 +55, -58	2,4
CaO	11,40 9,9 - 14,0	10,60 -	10,70 9,2 - 12,4	11,10 9,8 - 13,1	10,20 8,9 - 11,9	10,90 +28, -18	1,0
Na ₂ O	2,70 1,8 - 3,7	2,80 -	3,10 2,5 - 3,7	3,30 2,9 - 3,9	3,00 2,5 - 3,3	3,00 +30, -39	0,5
K ₂ O	0,90 0,4 - 1,4	1,10 -	1,10 0,9 - 1,3	1,20 0,9 - 1,6	1,10 0,7 - 1,6	1,10 +51, -62	0,3
TiO ₂	2,50 1,9 - 3,4	1,70 -	2,50 2,2 - 2,8	2,50 2,2 - 3,1	2,40 1,9 - 3,8	2,40 +55, -24	0,4
P ₂ O ₅	0,80 0,5 - 1,2	0,70 -	0,60 0,4 - 0,8	0,80 0,5 - 1,4	0,60 0,3 - 1,0	0,70 +86, -60	0,2
H ₂ O	2,00 0,4 - 4,5	0,70 -	0,60 0,3 - 1,2	0,70 0,2 - 2,5	0,30 0,0 - 0,9	1,00 +360, -100	0,9

* maximale Abweichung in % vom Mittelwert (100%) ** Standardabweichung

Tab. 4.1. : Spektrum und Mittelwerte der chemischen Zusammensetzung von Basalten Lanzarotes (nach Daten von Fuster et al., 1968)

In Folge von Verwitterung und Erosion treten kleinflächig Gehängeschutt, tonige Talfüllungen und Karbonatkrusten auf. Nichtvulkanische Flächen existieren auf Lanzarote nur sehr begrenzt. Im äußersten Norden der Insel ist den Laven der Serie I eine ca. 6 m mächtige Kalksteinlage zwischengeschaltet. Weiterhin liegt ein massiver äolischer Sandstein auf der Südost-Flanke des Ajaches Massivs, der von Klug (1968) als fossile Regressionsdüne beschrieben wird. Die verschiedenen quartären Strandterrassen bestehen zum Teil aus Strandgeröll, wobei es sich meist um mit CaCO_3 verfestigte Strandsande (Basaltsand/Kalkschalentrümmer) handelt. Lockere äolische Sande bilden die wenigen Sandstrände Lanzarotes. Diese Sande können einige 10er bis 100er Meter in das Inselinnere verblasen sein und bestehen größtenteils aus Basaltsand und Kalkschalentrümmern. Weiterhin existiert eine Sanddecke im nordwestlichen Teil der Insel, welche aus der Bucht von Caleta im Nordwesten der Insel gespeist wird.

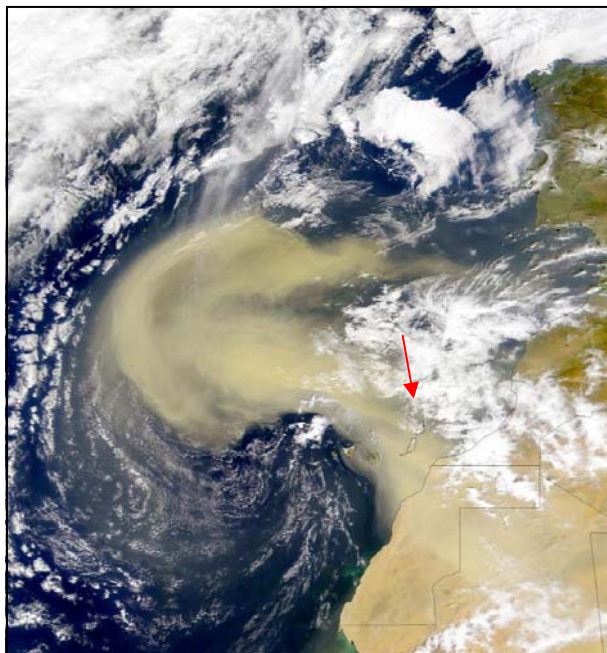


Abb. 4.2. : Die Kanarischen Inseln im Einflussbereich eines Staubsturms der Sahara (Quelle: NASA)

Auch für Staubeinträge aus der Sahara und von Inselstaub gibt es Hinweise. Zum Beispiel weisen die jüngsten, erst 250 Jahre alten Böden in der Tonfraktion bereits Kaolinit auf, der in so kurzer Zeit noch nicht autochthon gebildet sein kann. Außerdem fallen Bodenhorizonte mit Tongehalten auf, die nicht dem erwarteten Verwitterungsstadium entsprechen.

Betrachtet man Abb. 4.2., ein Satellitenbild eines von der Sahara ausgehenden Staubsturms, so wird deutlich, dass die Kanaren (s. roter Pfeil) und weite Flächen des Atlantischen Ozeans direktem Staubeintrag ausgesetzt sind. Tatsächlich ist die Sahara mit einer Produktionsrate von 130 bis 700×10^6 Tonnen pro Jahr die weltgrößte Staubquelle (Schütz *et al.*, 1981; D'Almeida, 1987; Swap *et al.*, 1996) und damit entfällt auf sie die Hälfte des äolischen Materials, das weltweit in die Ozeane eingetragen wird.

Der atmosphärische Transport des mineralischen Aerosols hängt zum einen von der Größe der Partikel ab, zum anderen von den meteorologischen Gegebenheiten der Region, wobei verschiedene Prozesse ineinander greifen.

Die subtropische ozeanische Atmosphäre westlich des afrikanischen Kontinents wird durch eine deutliche Temperatur-Inversion charakterisiert. Diese resultiert aus der Erwärmung von sich absenkenden Luftmassen durch Kompression über einer ozeanischen kalten Auftriebszone. Die Inversion trennt die marine Grenzschicht von der freien Troposphäre, wobei Transportprozesse in beiden Schichten unabhängig voneinander stattfinden können. In der marinen Grenzschicht ist der Transport von Aerosolen unter anderem von der Position des Azoren-Hochs bestimmt, in der freien

Troposphäre von geostrophischer und absinkender Strömung um das subtropische Hochdruckgebiet, das sich in der mittleren Troposphäre bis weit über die Sahara ausdehnt. So ergibt sich eine vertikale Schichtung, wobei vor allem mit dem Langstreckentransport von mineralischen Aerosolen aus der Sahara eher die freie Troposphäre assoziiert wird (Prospero *et al.*, 1995; Raes *et al.*, 1997; Fisher *et al.*, 1998), es können aber auch Austauschprozesse zwischen mariner Grenzschicht und freier Troposphäre durch turbulente Mischung stattfinden.

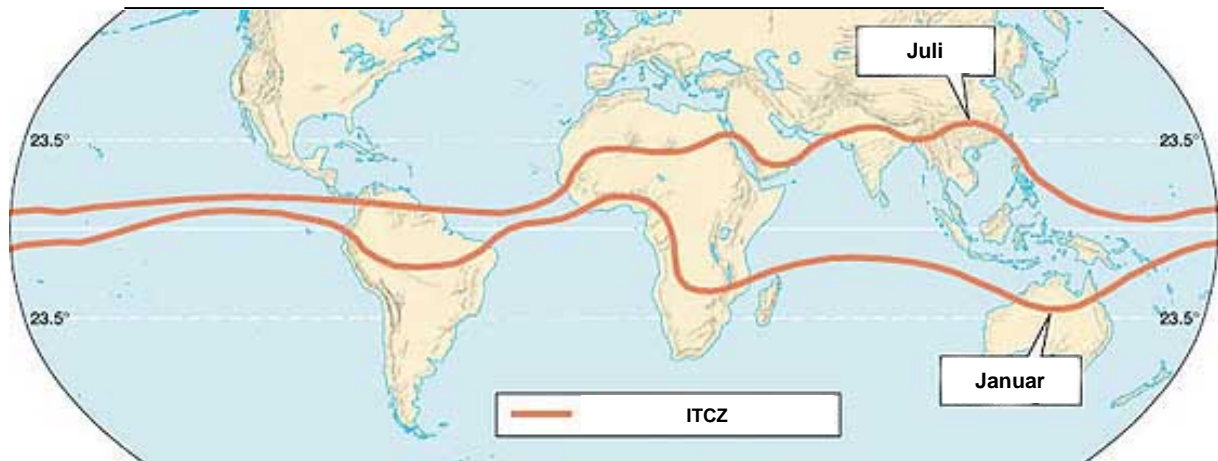


Abb. 4.3. : Jahreszeitlich bedingte Verschiebung der Innertropischen Konvergenzzone
(Quelle: <http://www.vwkweb.nl>)

Ein weiterer wichtiger Faktor, der den Transport des afrikanischen Staubes steuert ist die jahreszeitlich bedingte Lage der Innertropischen Konvergenzzone (ITCZ) (s. Abb. 4.3.).

Die ITCZ trennt die nördlichen und südlichen Hadley-Zellen, wobei sie eine Tiefdruckrinne bildet, an der sich die nordöstlichen und südöstlichen Passate treffen. Ihre nördlichste Position erreicht sie im Juli, ihre südlichste im Januar, was weit reichende Auswirkungen auf die Quellregionen sowie auf den Transportweg des Saharastaubes hat (Husar *et al.*, 1997; Middleton und Goudie, 2001). Die Sahara steht dabei unter Einfluss der nordöstlichen Passate, wobei sich die Aerosolfahne von ca. 35° N bis hin zur ITCZ erstreckt und in westlicher Richtung über den Atlantik, also auch in Richtung Lanzarotes, verfrachtet wird. In den Wintermonaten können durch diesen oberflächennahen Transport unter Umständen sogar Breitengrade südlich des Äquators erreicht werden (Oliver und Fairbridge, 1987). In höheren Luftschichten herrschen im Winter allerdings Westwinde vor (Hamilton und Archbold, 1945), was den Aerosoltransport in Richtung Atlantik unterdrückt. Im Sommer ändern sich die Windverhältnisse in der Höhe komplett und es bilden sich 3 Jetstreams aus östlicher Richtung aus. Davon sind der Tropical Easterly Jet und der African Easterly Jet (AEJ), der auch als Saharan Air Layer (SAL) bezeichnet wird (Pye, 1987), die dominierenden Winde, die für den Ferntransport des Aerosols in ca. 3 km Höhe verantwortlich sind (Pye, 1987; Prospero, 1990).

Abgesehen von den jahreszeitlich schwankenden Großwetterlagen, die den Staubtransport kontrollieren, nehmen verschiedenste Umweltfaktoren wie zum Beispiel die Bodenfeuchte (Fecan *et*

al., 1999), das Vorhandensein von Vegetation oder Steinen (Schlichting, 1936; Marshall, 1971; Marticorena und Bergametti, 1995), die Scherkraft des Windes (Bagnold, 1941; White, 1979; Gilette, 1974; Shao *et al.*, 1993), Kohäsionskräfte zwischen den einzelnen Körnern und die Korngröße des zu erodierenden Materials (Bagnold, 1941; Chepil, 1945; Iversen und White, 1982) Einfluss auf das Einsetzen der Saltation (Abb. 4.4.) und somit auf die regionale Entstehung von mineralischen Aerosolen. Daher zeigen Staubemissionen durchaus eine hohe räumliche und zeitliche Variabilität und treten kaum kontinuierlich, sondern eher als einzelne Ereignisse auf.

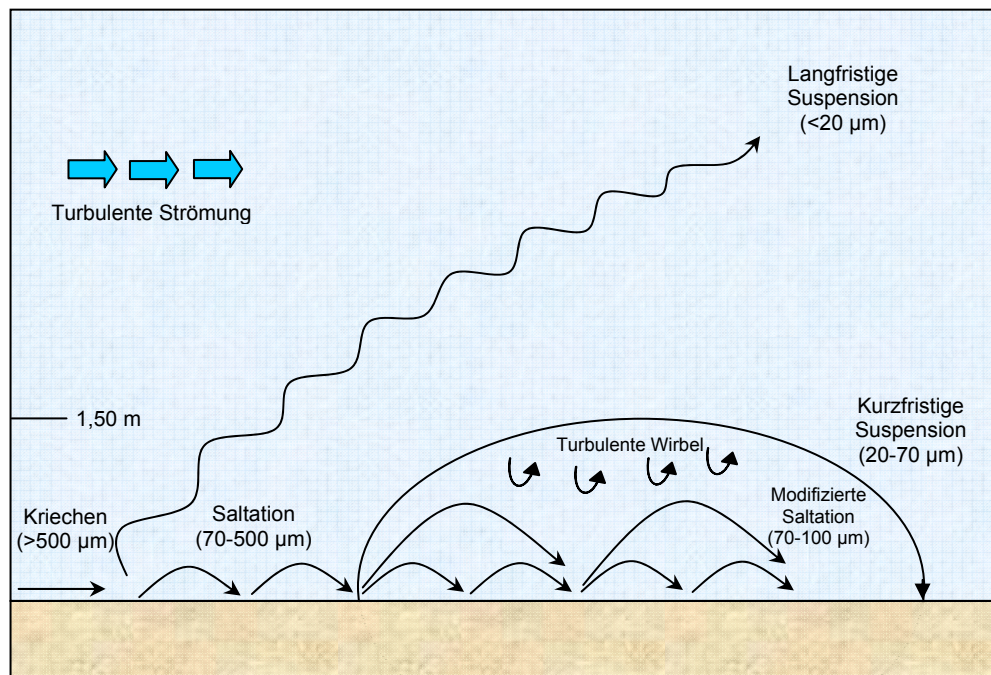


Abb. 4.4.: Das Einsetzen der Saltation von Körnern mit einer Größe von 70 bis 500 µm löst prinzipiell den Deflationsprozess aus. Bei ihrer Landung können diese relativ großen Körner Aggregate von kleineren Partikeln zerstören, die daraufhin in kurzfristige oder langfristige Suspension gebracht werden; nach Pye, 1987

Während einer Messkampagne vor der Westküste Afrikas haben Stuu *et al.* (2005) unter Einbezug der meteorologischen Parameter die Flugbahnen von Staubpartikel modelliert (HY-SPLIT 4) und für die Region um die Kanarischen Inseln vor allem Algerien als Quellregion der Staubeinträge ermitteln können. Die Korngrößen der hierbei untersuchten Aerosolproben lagen zwischen ca. 1 und 100 µm mit einem Maximum zwischen 10 und 50 µm.

Die atmosphärische Verweildauer der Staubpartikel hängt vor allem von der Korngröße ab. Die größeren und somit schwereren Partikel werden vor allem durch trockene Deposition nahe der Staubquelle abgelagert. Sehr kleine Körner können dagegen über mehrere tausend Kilometer transportiert werden, bevor sie durch feuchte Ablagerung aus der Atmosphäre entfernt werden.

4.2. Charakterisierung der Bodenproben

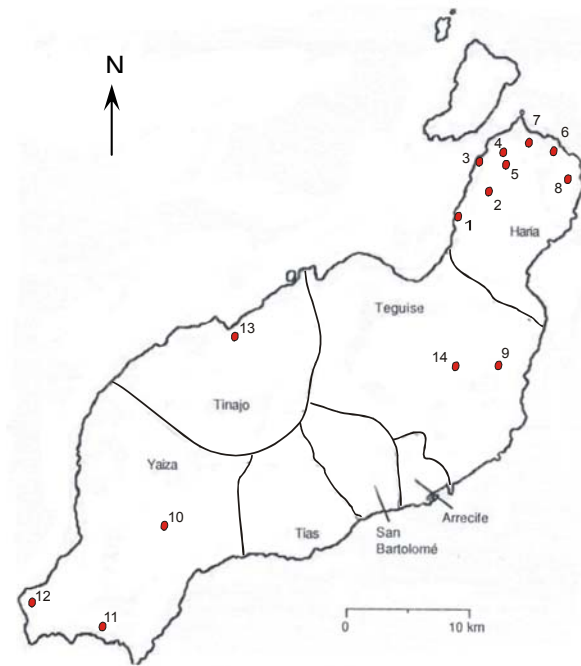


Abb. 4.5. : Geographische Lage der Probenahmepunkte

Die insgesamt 14 Bodenproben wurden an den auf der Karte mit roten Punkten markierten Lokalitäten (s. Abb. 4.5.) entnommen. Bei der Probenahme wurde im Besonderen darauf geachtet, dass eine möglichst große Entfernung zu den Touristenzentren an der Ostküste und im Süden der Insel gewahrt wurde, um den anthropogenen Einfluss so gering wie möglich zu halten. Weiterhin galt es auch den Anteil primärer vulkanischer Minerale, die definitiv nicht aus Staubeinträgen stammen können, zu minimieren. Daher wurde darauf verzichtet, Proben aus der Umgebung des Nationalparks von Timanfaya im Westen der Insel zu nehmen. Vielmehr lag der Fokus auf der Entnahme von sehr feinkörnigem, flugfähigem Material. Hierzu eignete sich vor allem die Gegend von La Mala (Punkt 9). Hier sind Wechsellagen von

pleistozänen Paläoböden, Strandsanden und Staubeinträgen relativ großflächig verbreitet (Zöller *et al.*, 2003) (siehe Abb. 4.6. und Abb. 4.7.). Aber auch an anderen Stellen der Insel finden sich feinkörnige Sedimente, die sich zur Analyse eignen.

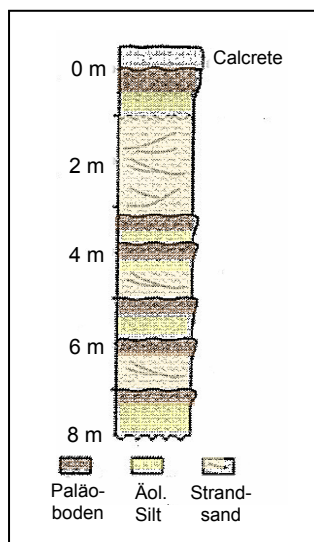


Abb. 4.6. : Profil durch den Löß von La Mala (nach Williamson *et al.*, 2004)



Abb. 4.7. : Gelblicher Löss, La Mala, Probe 9

Die zur Charakterisierung der Bodenproben angewendeten Messtechniken werden im Folgenden nur kurz vorgestellt, da es sich grundsätzlich um standardisierte Verfahren handelt.

4.2.1. Gaschromatographie

Name	Menge	sterilisiert	KI	KBr	KCl	KIO ₃	H ₂ O ₂	Fe ₂ (SO ₄) ₃	H ₂ O
L1	4g								10 ml
	4g		10 mmol				200µl		10 ml
L2	4g								10 ml
	4g		10 mmol				200µl		10 ml
L3	4g								10 ml
	4g		10 mmol				200µl		10 ml
L4	4g								10 ml
	4g		10 mmol				200µl		10 ml
L5	4g								10 ml
	4g		10 mmol				200µl		10 ml
L6	4g								10 ml
	4g		10 mmol						10 ml
	4g		10 mmol				200µl		10 ml
	4g	ja							10 ml
	4g	ja	10 mmol				200µl		10 ml
	4g								10 ml
L7	4g								10 ml
	4g		10 mmol				200µl		10 ml
L8	4g								10 ml
	4g		10 mmol				200µl		10 ml
L9	4g								10 ml
	4g		10 mmol						10 ml
	4g		bis 10 mmol				bis 3,5 mmol		10 ml
	4g					100.250 mg		100 mg	10 ml
	4g	ja							10 ml
	4g	ja	10 mmol				200µl		10 ml
L10	4g								10 ml
	4g		10 mmol				200µl		10 ml
L11	4g								10 ml
	4g	ja							10 ml
	4g	ja	10 mmol						10 ml
	4g	ja		10 mmol					10 ml
	4g	ja			10 mmol				10 ml
	4g	ja	10 mmol				200µl		10 ml
	4g		10 mmol						10 ml
	4g			10 mmol					10 ml
	4g					10 mmol			10 ml
	4g						10 mmol		10 ml
L12	4g								10 ml
	4g		10 mmol						10 ml
	4g		10 mmol				200µl		10 ml
	4g	ja							10 ml
	4g	ja	10 mmol				200µl		10 ml
	4g								10 ml
L13	4g								10 ml
	4g		10 mmol				200µl		10 ml
L14	4g								10 ml
	4g		10 mmol				200µl		10 ml

Tab. 4.2. : Tabellarische Übersicht über die Versuchsansätze

Für die Messungen im GC-ECD und im GC-MS wurden jeweils 4g der Feinfraktion der Proben in Rollrandflaschen eingewogen. Anschließend wurde mit Milli-Q-Wasser auf ein Volumen von 10 ml aufgefüllt und später nach in Kapitel 2 beschriebenen Methoden auf halogenierte Kohlenwasserstoffe untersucht. Einigen Versuchsansätzen wurden weitere Reagenzien zugefügt, was der tabellarischen Übersicht über die Versuchsansätze (Tab. 4.2.) zu entnehmen ist.

4.2.2. Röntgenographische Analysen

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie können die Mineralphasen eines Pulverpräparates anhand ihres Kristallgitters bestimmt werden. In diesem Fall wurde ein Diffraktometer mit Bragg-Brentano-Geometrie (Siemens D 500) im Rückstrahlverfahren eingesetzt.

Zur Analyse wurde die Feinsand-, Schluff- und Tonfraktion der Bodenproben in einer Planetenmühle der Firma Fritsch (Pulverisette 5-4) gemahlen, so dass die Korngrößen zwischen 1 und 10µm lagen. Hierdurch wurde sichergestellt, dass ausreichend viele Körner für einen Reflex die richtige Lage haben. Beim Zerkleinern sollte eine zu starke Erwärmung vermieden werden, da chemische Reaktionen oder Phasenumwandlungen das Kristallgitter verändern könnten. Anschließend wird die Probe auf einen Probenträger aufgebracht, der mit einer durch Sandstrahlung aufgerauten Glasplatte verschlossen und in das Diffraktometer eingebracht wird

Wenn der so genannte primäre Röntgenstrahl auf ein Kristallgitter trifft, wird er in verschiedene Richtungen gestreut. Der größte Teil der gestreuten Strahlung interferiert mit sich selbst und wird dadurch eliminiert (destruktive Interferenz). Diffraktion findet statt, wenn sich die gestreute Strahlung einer atomaren Ebene in einer Richtung mit der Strahlung, die durch Streuung an anderen atomaren Ebenen erzeugt wurde, in Phase überlagert. Unter diesen Umständen intensivieren sich die Reflektionen und bilden eine verstärkte Wellenfront (konstruktive Interferenz). Die Intensität dieses Strahlenbündels wird in einem photoelektrischen Detektor gemessen. Da jedes kristalline Material eine charakteristische atomare Struktur aufweist, ergibt sich für jedes Mineral eine spezifische Art der Röntgenbeugung über die es identifiziert werden kann.

Röntgenfluoreszenz (XRF)

Mit dieser Methode lässt sich die Element-Zusammensetzung eines Pulverpräparates untersuchen. Das Prinzip der Röntgenfluoreszenzanalyse beruht auf der Messung von charakteristischen fluoreszierenden Emissionen verschiedener Elemente.

Hierbei wird die Probe mit primärer Röntgenstrahlung bestrahlt, wobei Elektronen aus den inneren Schalen der Elemente auf höher energetische Schalen übergehen. Durch Elektronenübergänge aus den äußeren Schalen werden die freigewordenen Plätze wieder besetzt und die dadurch freigewordene Energie wird als Röntgenfluoreszenzstrahlung emittiert. Die Energie der Primärstrahlung muss größer oder gleich der anzuregenden Strahlung sein, damit diese Elektronenübergänge stattfinden können. Die entstehenden Fluoreszenzlinien sind charakteristisch für die angeregten Elemente und ihre Intensität ist proportional zur Konzentration des entsprechenden Elements. Prinzipiell werden zwei verschiedene Ansätze unterschieden, die wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse, während der die Wellenlänge der emittierten Strahlung bestimmt wird. Und die im Rahmen dieser Arbeit genutzte energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse, bei der die Intensitätsmessung direkt mit Hilfe eines Halbleiterdetektors erfolgt. Quantifiziert wird über die Intensität der gemessenen Strahlung, wobei eine Aussage über die qualitative Zusammensetzung der Probe über das Vorhandensein der respektiven Röntgenlinien getroffen werden kann.

Die im EMMA (Energy-dispersive Miniprobe Multielement Analyser) untersuchten Elemente sind: Al (semiquantitativ), Si (semiquantitativ), S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Pb und Th. Das Gerät ist nicht kommerziell erhältlich, da es direkt von Mitarbeitern des Institutes entwickelt wurde (Cheburkin und Shotyk, 1996; White *et al.*, 1998).

4.2.3. Kohlenstoffgehalt und bodenphysikalische Parameter

Kohlenstoffgehalt

Der Gesamtkohlenstoffgehalt (C_{ges}) der Bodenproben wurde im S/C-Analyser SC-144DR der Firma Leco bestimmt. Ca. 200 mg einer Probe werden bei 1350°C in einer reinen Sauerstoffatmosphäre verbrannt, wobei Kohlenstoff und Schwefel zu CO_2 und zu SO_2 oxidiert werden. Diese Gase werden anschließend getrocknet und ihre Konzentrationen gemessen. Das Instrument berechnet einen ppm-, bzw. %-Wert für den Kohlenstoffgehalt, wobei das Gewicht der Probe, die Kalibrationsgerade und ein Feuchtigkeitswert einbezogen werden.

Die Messung des Karbonatanteils der Proben erfolgte nach dem Prinzip der gasometrischen CO_2 -Bestimmung in einem verschlossenen Druckbehälter. Als Messgerät wurde eine Karbonatbombe (Müller und Gastner, 1971) verwendet. Der bei der Zersetzung des Karbonats bei Zugabe von HCl (20%) entstehende CO_2 -Druck ist proportional zum Karbonatgehalt der Probe und kann somit zur quantitativen Analyse verwendet werden. Da der äußere Luftdruck das Verfahren beeinflusst, wurde das Manometer mit Hilfe einer Referenzprobe (97% $CaCO_3$) kalibriert. Die Nachweisgrenze dieses Verfahrens liegt bei 0,3 % $CaCO_3$. Aus dem ermittelten Karbonatgehalt jeder Probe lässt sich nun über das Molekulargewicht der prozentuale Anteil an anorganisch gebundenem Kohlenstoff (C_{anorg}) berechnen.

Durch einfache Subtraktion des C_{anorg} von C_{ges} kann nun auch der Anteil an organischem Kohlenstoff (C_{org}) der einzelnen Proben errechnet werden.

Trockenmasse und Wassergehalt

Weitere Kenngrößen zur Charakterisierung der Bodenproben sind der Trockenrückstand und der Wassergehalt. Als Trockenmassenanteil einer Bodenprobe bezeichnet man den nach Trocknung erhaltenen Masseanteil der festen Substanz in der Bodenprobe in Gewichts-%.

Der Wassergehalt einer Bodenprobe ist das Verhältnis der Masse des im Boden vorhandenen Wassers zur Masse des trockenen Bodens in Gewichts-%.

Diese Daten sind nach Teil 1 der DIN 18121 durch Ofentrocknung ermittelt worden. Die feuchte Probe, deren Masse (m_f) durch Wägung bestimmt worden ist, wird im Ofen bei 105°C getrocknet. Anschließend wird durch Wägung ihre Trockenmasse (m_d), und anschließend durch Subtraktion ($m_f - m_d$) die Masse des enthaltenen Wassers (m_w) bestimmt. Aus diesen drei Werten lassen sich nun Trockenrückstand und Wassergehalt der Probe berechnen:

$$\text{Trockenrückstand (\%)} = \frac{m_d}{m_f} \cdot 100 \quad (\text{Gl. 4-1})$$

$$\text{Wassergehalt (\%)} = \frac{m_w}{m_d} \cdot 100 \quad (\text{Gl. 4-2})$$

m_f = Masse des feuchten Bodens in g

m_d = Trockenmasse in g

m_w = Masse des Wassers in g

Korngrößenverteilung

Die Bestimmung der Korngrößenverteilung der Bodenproben erfolgte nach DIN 18123, wobei bei jeder Probe eine kombinierte Sieb-Schlamm-Analyse durchgeführt wurde.

Hierbei werden die Anteile der verschiedenen Korngrößen an der Gesamtmasse der Bodenprobe bestimmt. Die resultierende Körnungslinie ist eine wesentliche Grundlage zur Beurteilung des mechanischen Verhaltens eines Bodens. Generell erfolgt eine Klassifikation nach dem Korndurchmesser (d), wobei nach den Bodenarten Kies (G, 2 bis 63 mm), Sand (S, 0,063 bis 2 mm),

Schluff (U, 0,002 bis 0,063 mm), Ton (T, < 0,002 mm) oder entsprechenden Mischungen unterschieden wird.

Zur Durchführung der kombinierten Sieb-Schlamm-Analyse wird zunächst das Schlammkorn ($d < 0,125$ mm) vom Siebkorn ($d > 0,125$ mm) getrennt, da beide Fraktionen gesondert behandelt werden. Nach Bestimmung der Trockenmasse der Gesamtprobe (m_{d1}) wird das Siebkorn (m_{d2}) durch verschieden große Siebe, in diesem Fall mit Maschenweiten von 6,3 mm, 2 mm, 0,63 mm, 0,2 mm und 0,063 mm, getrennt. Die Rückstandsmassen auf den einzelnen Sieben werden nun durch Wägung bestimmt und aus ihnen die prozentuale Summe der Massen, die durch das jeweilige Sieb gefallen sind (Siebdurchgang), abgeleitet. Da als Trockenmasse die Masse der Gesamtprobe, also Sieb- und Schlammkorn zusammen, zugrunde gelegt wird, erhält man eine Körnungslinie, die beim kleinsten Siebkorn mit dem prozentualen Anteil a (Schlammanteil) beginnt:

$$a = \frac{m_{d1} - m_{d2}}{m_{d1}} \cdot 100[\%] \quad (\text{Gl. 4-3})$$

Durch Sedimentation kann nun die Korngrößenverteilung des Schlammkorns bestimmt werden. Zur Durchführung des so genannten Aräometer-Verfahrens nach Casagrande wird der Feinanteil der Bodenprobe in einem Messzylinder intensiv mit destilliertem Wasser aufgerührt, wobei zusätzlich Natriumpyrophosphat als Dispersionsmittel eingesetzt wird, um eine Koagulation der Partikel zu unterbinden. In verschiedenen Zeitintervallen wird anschließend mit Hilfe eines Aräometers die Dichte der Suspension gemessen. Die Dichteunterschiede sind anfangs am Größten, da nach Stokes die Geschwindigkeit der Fallbewegung eine Funktion der Dichte und des Korndurchmessers ist, woraus folgt, dass die größten Körner am schnellsten sinken:

$$d = \sqrt{\frac{18,35 \cdot \eta}{\varphi_s - \varphi_w}} \cdot v \quad (\text{Gl. 4-4})$$

d = Korndurchmesser (mm)

η = dynamische Viskosität ($\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$)

φ_s = Korndichte (g/cm^3)

φ_w = Dichte der Flüssigkeit (g/cm^3)

v = Sinkgeschwindigkeit (cm/s)

Mit Hilfe eines Nomogramms zur Auswertung der Analyse nach dem Stokes'schen Gesetz kann schließlich aus der gemessenen Veränderung der Dichte der zugehörige Korndurchmesser abgeleitet werden. Aus der Trockenmasse (m_d), der Korndichte (φ_s), der Aräometerlesung mit Meniskuskorrektur (R) und einem Temperaturkorrekturfaktor (C_v) kann letztendlich auch der prozentuale Massenanteil (a_d) für die entsprechenden Korndurchmesser berechnet werden:

$$a_d = \frac{100}{m_d} \cdot \frac{\varphi_s}{(\varphi_s - 1)} \cdot (R + C_v) \quad (\text{Gl. 4-5})$$

Die sich ergebende Körnungslinie wird mit der des Siebkorns kombiniert und es ergibt sich eine Kornverteilungskurve für die gesamte Probe (s. Abb. 4.8.).

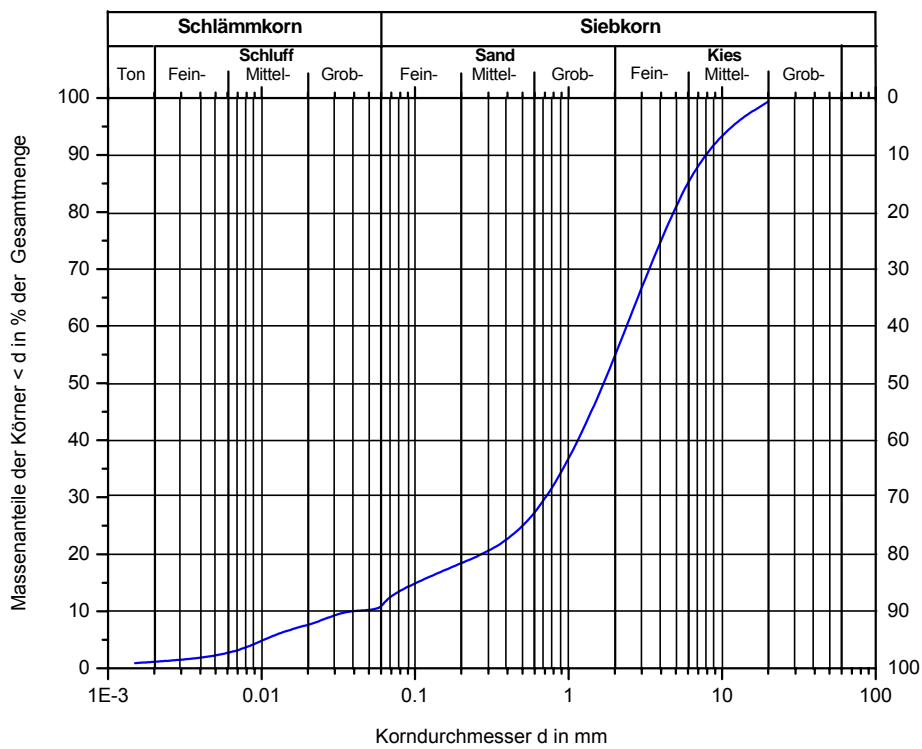


Abb. 4.8. : Exemplarische Kornverteilungskurve nach DIN 18123

4.2.4. Untersuchung des Probenextrakts

Zusätzlich zu den Analysen der trockenen Bodenproben wurde die Bodenlösung auf den Gehalt von Kohlenstoff, Anionen und verschiedenen Elementen untersucht.

Hierzu wurde eine Bodenprobe im Verhältnis 1:10 in Wasser suspendiert und für 24 Stunden geschüttelt. Anschließend wurde die Suspension zentrifugiert und die Lösung schließlich filtriert (0,45µ), um Veränderungen durch Mikroorganismen auszuschließen.

Kohlenstoff

Die Analyse des gelösten Kohlenstoffes wurde mit dem Total Carbon Analyser (TOC-5050) von Shimadzu durchgeführt. Hierbei wird die Bodenlösung auf Gesamtkohlenstoff (TC), anorganischen (IC) und gesamtorganischen (TOC) Kohlenstoff untersucht.

Zur Ermittlung des Gesamtkohlenstoffgehaltes werden einige µl der Probe bei 680°C verbrannt, wobei CO₂ gebildet wird. Nach Trocknung und Absorption der Halogene werden die Verbrennungsprodukte in die Probenkammer des non-dispersiven Infrarotanalysators (NDIR) geleitet, wo das CO₂ gemessen wird. Die resultierende Peakfläche ist proportional zur TC-Konzentration der Probe, die nun über die Kalibrierungskurvengleichung berechnet werden kann.

Zur Analyse des anorganischen Kohlenstoffs wird die Probe im Gerät durch ein IC-Reagenz angesäuert. Dabei wird nur der Anteil des anorganisch gebundenen Kohlenstoffes zu CO₂ zersetzt, das wiederum durch das NDIR gemessen wird.

Die Konzentration des gesamtorganischen Kohlenstoffs erhält man durch Subtraktion der IC-Konzentration von der TC-Konzentration.

Ionenchromatographie

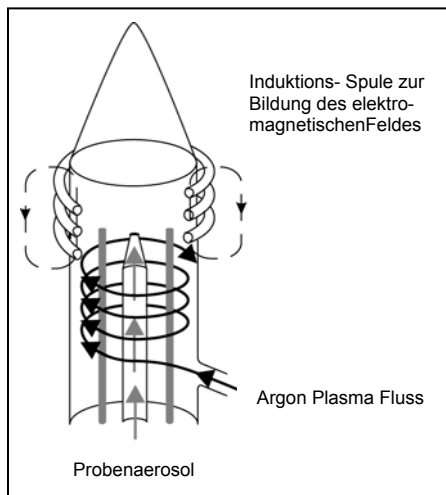
Die Ionenchromatographie ist ein on-line-Verfahren zur Trennung und Detektion von Anionen mit Hilfe der Ionenaustauschchromatographie. Zur Analyse der Bodenlösung wurde das Gerät DX 120 der Firma Dionex verwendet, wobei die Probe auf F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ und PO₄³⁻ untersucht wurde.

Zunächst wird die Analytlösung über einen Injektor auf eine Probenschleife aufgegeben, die dann über ein Sechsweg-Ventil in den Eluentenstrom geschaltet wird. So gelangt die Probe auf die Trennsäule AS-14-A (Fa. Dionex), wo die Anionen gemäß ihrer physikochemischen Eigenschaften getrennt werden. Als Eluent wurde eine Karbonat-Bikarbonat-Lösung mit einer Flußrate von 1ml/min eingesetzt. Durch Einsatz einer Suppressorsäule kann die Grundleitfähigkeit des Eluenten weiter herabgesetzt werden, was im Allgemeinen die Nachweisgrenze verbessert. Die Detektion der Ionen erfolgt über die Leitfähigkeit der Lösung und zur anschließenden Quantifizierung wird die Peakfläche verwendet.

ICP-OES

Mit Hilfe der optischen Emissionsspektrometrie (OES) können verschiedene Elemente mittels ihrer charakteristischen Strahlung nachgewiesen werden. Bei dem verwendeten Gerät handelt es sich um ein Vista MPX der Firma Varian. Die Proben wurden auf Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Si, Sr und Zn untersucht. Die Quantifizierung wurde mittels der CertiPUR ICP-Mehrelementstandardlösung IV (1000mg/L Ausgangskonzentration) und der CertiPUR Silizium ICP-Standardlösung (1000mg/L Ausgangskonzentration) durchgeführt.

Das Messprinzip ähnelt dem der in Kapitel 4.2.2. erläuterten röntgenographischen Methoden. Durch Zuführung von Energie können Atome oder Ionen aus ihrem Grundzustand in einen angeregten Zustand höherer Energie gebracht werden. Unter Emission von Strahlung gehen sie wieder in den Grundzustand über. Das resultierende Linienspektrum ist charakteristisch für jedes Element und die Intensität ist direkt proportional zur Anzahl der in der Probe vorhandenen Atome oder Ionen des entsprechenden Elements.



Die auf pH 1-2 angesäuerte Probenlösung wird dem Messgerät über eine Schlauchpumpe zugeführt, in einer Sprühkammer mit dem Trägergas (Argon) zu einem Aerosol vermischt und in eine Plasma Fackel eingetragen. In diesem durch induktive Kopplung erzeugten Argon-Plasma (ICP, s. Abb. 4.9.) wird der Analyt bei einer Temperatur von bis zu 10 000 K zur Emission elektromagnetischer Strahlung angeregt. Das emittierte Licht wird daraufhin spektral zerlegt, über ein Spiegelsystem den geeigneten Detektoren zugeführt und registriert.

Abb. 4.9. : Schematische Abbildung der Plasmafackel eines ICP-OES (Quelle: www.siint.com)

5. Ergebnisse der Bodenanalysen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Analysen der natürlichen Proben vorgestellt. Eingangs soll auf die geologische und geochemische Charakterisierung der Proben unter Bezugnahme auf die Kenngrößen Korngrößenverteilung, Mineralbestand, Kohlenstoffgehalt, Element-Zusammensetzung und Ionengehalt der Bodenlösung eingegangen werden. Im Anschluss werden die Ergebnisse der gaschromatographischen Untersuchungen dargestellt.

5.1. Geochemische Charakterisierung der Proben

5.1.1. Korngrößenverteilungen

Lanzarote 11

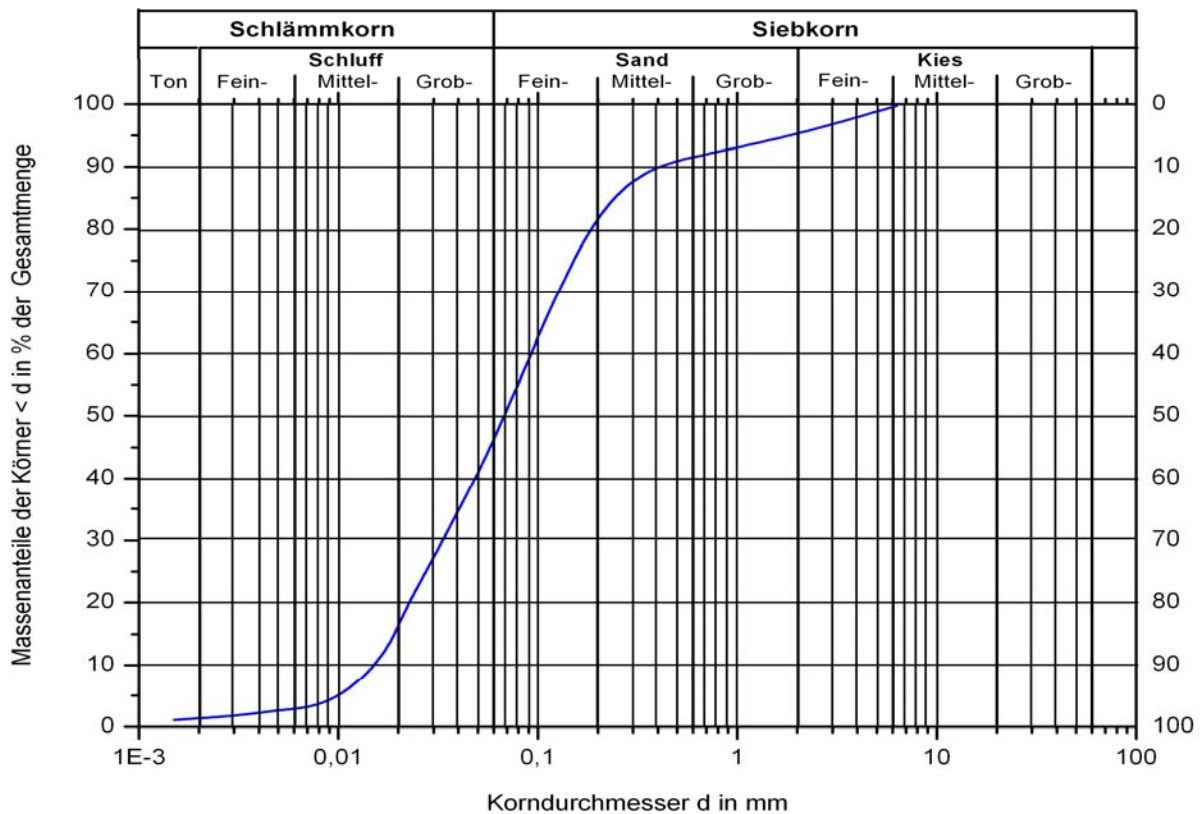


Abb. 5.1. : Kornverteilungskurve der Probe Lanzarote 11

Die obige Abbildung (Abb. 5.1.) zeigt exemplarisch die Korngrößenverteilung der Probe L11. Hierbei ist der Korndurchmesser (d) in mm auf einer logarithmischen Skala gegen die Massenanteile der Körner $$d$ in % der Gesamtmenge aufgetragen. Die blau dargestellte Summenkurve setzt sich aus den Ergebnissen der entsprechenden Sieb- und Schlämmanalyse zusammen. Dieser Kurve ist der prozentuale Anteil von Ton, Schluff, Sand und Kies der Probe zu entnehmen.$

Name	Schluff (%)	Sand (%)	Kies (%)	< 0,1 mm (%)	< 0,01 mm (%)	W _g (Gew%)
L 1	4	82	14	9	2	8,03
L 2	11	44	45	15	5	2,36
L 3	5	77	18	8	2	6,48
L 4	4	61	35	9	2	9,29
L 5	21	75	4	28	5	3,43
L 6	67	21	2	77	21	4,97
L 7	24	72	4	37	5	4,58
L 8	0	99	1	0	0	0,63
L 9	21	74	5	33	4	6,55
L 10	19	73	8	29	6	4,86
L 11	47	48	5	62	4	3,05
L 12	25	73	2	49	2	3,82
L 13	57	41	2	67	22	5,43
L 14	6	62	32	13	4	11,03

Tab. 5.1. : Zusammenfassung der Ergebnisse der kombinierten Sieb- und Schlämmanalysen

In Tabelle 5.1. sind die Ergebnisse der kombinierten Sieb- und Schlämmanalyse aller Proben mit ihren Wassergehalten in Gew.% zusammengefasst, die entsprechenden Verteilungskurven sind im Anhang (S. A 26 bis A 32) zu finden.

Abgesehen von dieser sedimentologischen Zuordnung kann aber auch der Anteil der Probe ermittelt werden, welcher potenziell dem äolischen Transport zur Verfügung gestanden haben kann. Wie schon in Kapitel 4.1. erläutert haben Stuu *et al.* (2005) für die Region um die Kanarischen Inseln Saharastaubproben mit Korndurchmessern zwischen 1 und 100 µm analysieren können, wobei das Maximum zwischen 10 und 50 µm lag. Aufgrund dieser Angaben wurde im Verlauf der weiteren Versuche ausschließlich Bodenmaterial mit Korngrößen < 0,1 mm verwendet.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Probe L8, die sich schon durch eine sehr uniforme Korngrößenverteilung von den anderen Proben abhebt, nicht in Zusammenhang mit dem Staubtransport aus der Sahara zu bringen ist, da sie fast komplett aus karbonatischen Schalenbruchstücken besteht, die marinen Ursprungs sind. Der Vollständigkeit halber sind aber alle Untersuchungen auch an dieser Probe vorgenommen worden.

5.1.2. Mineralbestand

Nach Ermittlung der Korngrößenverteilungen wurde der Mineralbestand des Feinanteils der Bodenproben bestimmt. Die Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Analysen sind in Tab. 5.2. zusammengefasst.

	Glimmer	Kaolinit	Feldspat	Quarz	Kalzit	Hämatit	Enstatit	Chloromagnesit	Gips
L1	•	•	•	•	•	•	X	X	X
L2	•	•	•	•	•	•	•	X	X
L3	•	•	•	•	•	•	X	X	X
L4	•	•	•	•	•	•	X	X	X
L5	•	X	•	•	•	•	X	X	X
L6	•	•	•	•	•	•	X	X	X
L7	•	•	•	•	•	•	X	•	X
L8	X	X	•	•	•	•	X	X	X
L9	•	•	•	•	•	•	X	X	X
L10	•	•	•	•	•	•	X	•	X
L11	•	•	•	•	•	•	X	•	X
L12	•	•	•	•	•	•	X	X	•
L13	•	•	•	•	•	•	X	•	X
L14	•	X	•	•	•	•	X	X	X

• = enthalten, X = nicht enthalten

Tab. 5.2. : Mineralogische Zusammensetzung der Proben

Die nachgewiesenen Minerale sind chemisch wie folgt zusammengesetzt:

Glimmer: $(K,Na,Ca)(Al,Mg,Fe,Li)_{2-3}(OH)_2(Si,Al)_{4-5}O_{10}$, Phyllosilikat

Kaolinit: $Al_2[(OH)_2Si_2O_5]$, Tonmineral, Phyllosilikat

Feldspat: $(Na,K,Ca,Ba)(Al,Si)_4O_8$, Tectosilikat

Quarz: SiO_2 , Oxid

Kalzit: $CaCO_3$, Karbonat

Hämatit: Fe_2O_3 , Oxid

Enstatit: $(Mg,Fe)_2[Si_2O_6]$, Pyroxen, Inosilikat

Chloromagnesit: $MgCl_2$, Halid

Gips: $CaSO_4$, Sulfat

Diese Analysen wurden hauptsächlich durchgeführt, um einen möglichen Anteil der vulkanischen Gesteine der Insel am Feinanteil der Bodenproben abzuschätzen. Weiterhin kann mit Literaturangaben über die Mineralogie von Saharastaub und über Verwitterungsprodukte der Gesteine Lanzarotes verglichen werden.

Generell ist zu erkennen, dass die Minerale Feldspat, Quarz, Kalzit und Hämatit in jeder der Bodenproben vorhanden sind. Hierbei ist besonders der Hämatit hervorzuheben, der als Eisenoxid zur

abiotischen Bildung halogenierter Kohlenwasserstoffe im Boden beitragen kann. Weiterhin sind Glimmer und Kaolinit in den meisten Proben zu finden, vereinzelt kommen auch Gips, Chloromagnesit und in einem Fall Enstatit (Pyroxen) vor.

Die Recherche über den Ursprung der Minerale ergibt folgendes Bild (Abb. 5.2.), wobei die Minerale, die in den Proben nachgewiesen wurden, fett gedruckt sind:

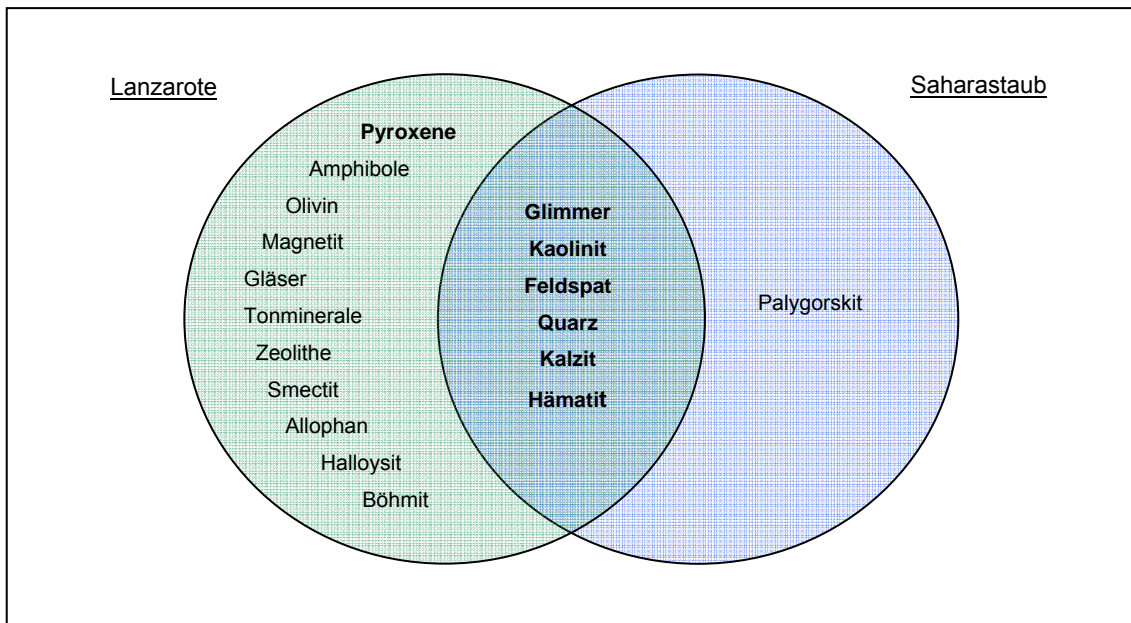


Abb. 5.2. : Übersicht über den Mineralbestand der potenziellen Quellen der Proben

Im Venn-Diagramm ist der Mineralbestand der beiden potenziellen Quellen für die Bodenproben dargestellt, wobei für die Sahara nur Untersuchungen an Aerosolproben (Bergametti *et al.*, 1989; Caquineau *et al.*, 2002; Blanco *et al.*, 2003; Usher *et al.*, 2003; Stuetz *et al.*, 2005), für die Insel Lanzarote weitestgehend Analysen von Bodenproben (Jahn *et al.*, 1987; Jahn, 1988; Zarei und Stahr, 1989; Rothe, 1996) in Betracht gezogen wurden.

Aus der Grafik ist zu entnehmen, dass eine eindeutige Zuordnung der Sahara als Quellregion ausschließlich über den Mineralbestand der Proben nicht möglich ist, da die nachgewiesenen Minerale die Schnittmenge des Mineralgehalts der beiden potenziellen Quellen bilden. Vor allem die Verwitterungsprodukte der Basalte Lanzarotes decken sich mit dem Mineralbestand des äolischen Eintrags aus der Sahara. Festzuhalten bleibt aber, vor allem in Hinblick auf die folgenden Versuche zur abiotischen Bildung halogenierter Kohlenwasserstoffe, die mit dem Material durchgeführt werden sollen, dass die Bodenproben geochemisch durchaus vergleichbar mit mineralischen Aerosolen der Sahara sind und somit ein ähnliches chemisches Verhalten angenommen werden kann.

5.1.3. Kohlenstoffgehalt

Da vor allem der organische Kohlenstoffgehalt der Proben für die abiotische Bildung der halogenierten Kohlenwasserstoffe essentiell ist, wurden der Feinanteil der trockenen Bodenproben und die Bodenextrakte dahingehend untersucht.

Name	Boden			Bodenextrakt		
	C _{ges} (%)	C _{anorg} (%)	C _{org} (%)	TC (ppm)	IC (ppm)	TOC (ppm)
L1	2,0543	1,92	0,1343	49,20	36,91	12,29
L2	1,4925	0,24	1,2525	39,69	6,22	33,47
L3	2,1073	1,68	0,4273	62,17	45,55	16,62
L4	3,4732	2,88	0,5932	34,44	20,15	14,29
L5	3,6946	3,6	0,0946	36,10	27,27	8,83
L6	2,9905	1,92	1,0705	32,00	22,83	9,17
L7	2,9868	1,8	1,1868	35,77	23,60	12,17
L8	11,631	9,6	2,031	21,05	11,57	9,48
L9	2,2289	1,68	0,5489	21,64	14,36	7,28
L10	1,5425	0,84	0,7025	52,77	37,88	14,89
L11	2,4581	1,68	0,7781	29,65	18,24	11,41
L12	4,701	4,32	0,381	15,95	8,10	7,85
L13	1,0647	0,36	0,7047	38,16	28,79	9,37
L14	3,1451	2,76	0,3851	42,17	21,15	21,02

Tab. 5.3. : Kohlenstoffgehalte der Bodenproben und der Bodenlösungen

In Tabelle 5.3. sind die Ergebnisse der Messungen zusammengefasst. Der komplette Datensatz enthält auch die Werte für den Gesamtkohlenstoffgehalt und den Anteil an anorganisch gebundenem Kohlenstoff der Proben. Die Daten für den Boden (Abb. 5.3.) und das Probenextrakt (Abb. 5.4.) sind im Folgenden grafisch dargestellt. Die Fehler liegen für den Gesamtkohlenstoffgehalt und den anorganisch gebundenen Kohlenstoff bei ± 5%.

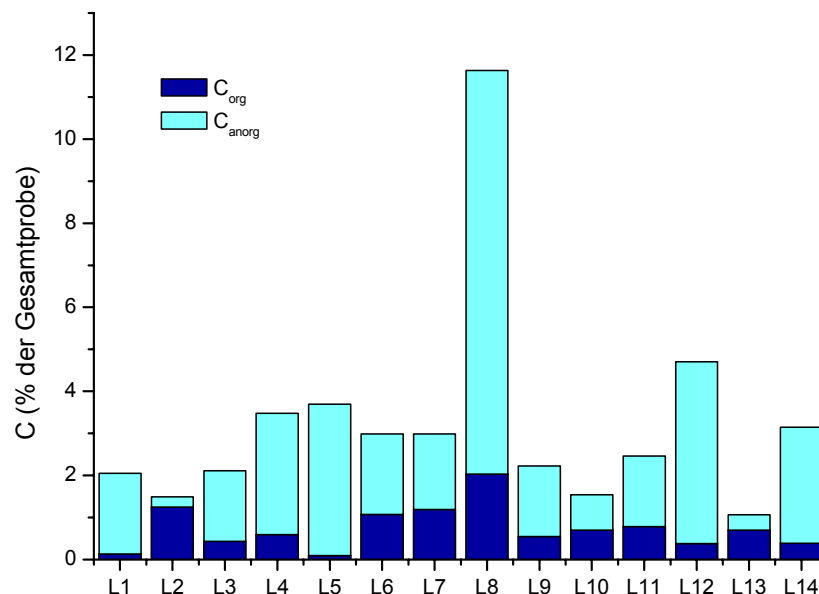


Abb. 5.3. : Grafische Darstellung der Kohlenstoffgehalte der Proben

Auffällig ist die Probe L8, die mit ca. 11% einen deutlich höheren Kohlenstoffgehalt besitzt als die anderen Proben. Grundsätzlich ist das auf den hohen Anteil von Schill zurückzuführen, der die Probe dominiert, womit L8 im Vergleich zu den anderen Proben wie schon erwähnt eine Ausnahme darstellt. Der Gesamtkohlenstoffanteil der anderen Proben liegt zwischen einem und fünf Prozent, wobei 0,2 % bis 4,3 % auf den anorganischen Kohlenstoff und 0,0946 % bis 2,031% auf den organischen Kohlenstoff entfallen.

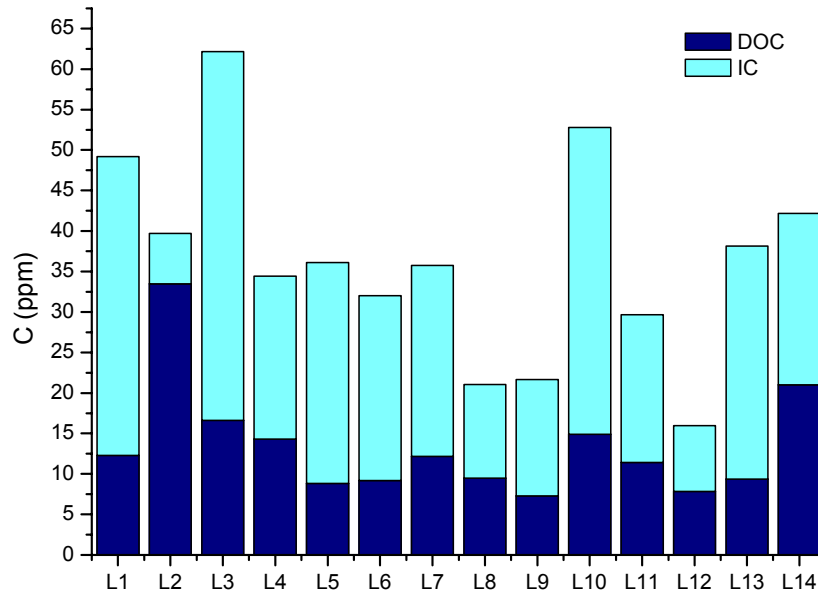


Abb. 5.4. : Grafische Darstellung der Kohlenstoffgehalte der Probenextrakte

Im Fall der Probenextrakte, die nach vierundzwanzigstündigem Schütteln und anschließender Filtration (0,45µm Filter) gemessen wurden, liegen die Gehalte des gesamten gelösten Kohlenstoffs zwischen ca. 15 ppm und 63 ppm. Der anorganische Anteil liegt zwischen 6 ppm und 46 ppm und der Anteil des gelösten organisch gebundenen Kohlenstoffs zwischen 7 ppm und 34 ppm. Die Standardabweichungen der Messungen liegen zwischen 0 und 3% und sind im Anhang aufgeführt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass im getrockneten Feinkornanteil des Bodens und der entsprechenden Lösung der Anteil des anorganisch gebundenen Kohlenstoffs zumeist überwiegt. In Hinblick auf die abiotische Bildung halogenierter Kohlenwasserstoffen liegt der Fokus allerdings auf dem löslichen organischen Kohlenstoffanteil, da nur dieser einer Reaktion in wässriger Lösung zur Verfügung steht.

5.1.4. Elemente

Die getrockneten Proben, sowie der Probenextrakt wurden weiterhin auf ihren Element-Gehalt untersucht. Im Fall der Bodenproben wurden Röntgenfluoreszenzanalysen durchgeführt, zur Messung der Bodenlösung kam ein ICP-OES zum Einsatz. Der Fokus lag hier vor allem auf den redoxsensitiven Elementen wie Mangan, Eisen und Kupfer, deren Einfluss auf die abiotische Bildung halogener Kohlenwasserstoffe schon während der in Kapitel 2.2. vorgestellten Modellversuche untersucht wurde. Sie werden im anschließenden Kapitel in absteigender Reihenfolge ihres Redoxpotentials behandelt.

Mangangehalt der Proben (XRF)

Die Mangan-Gehalte der getrockneten Proben sind in Abbildung 5.6. grafisch dargestellt. Auffällig ist, dass die Probe L8 bei weitem den geringsten Wert aufweist, wobei sich wiederum die Sonderstellung dieser Probe zeigt. Die Mangangehalte der anderen Proben liegen zwischen ca. 500 ppm und 1500 ppm.

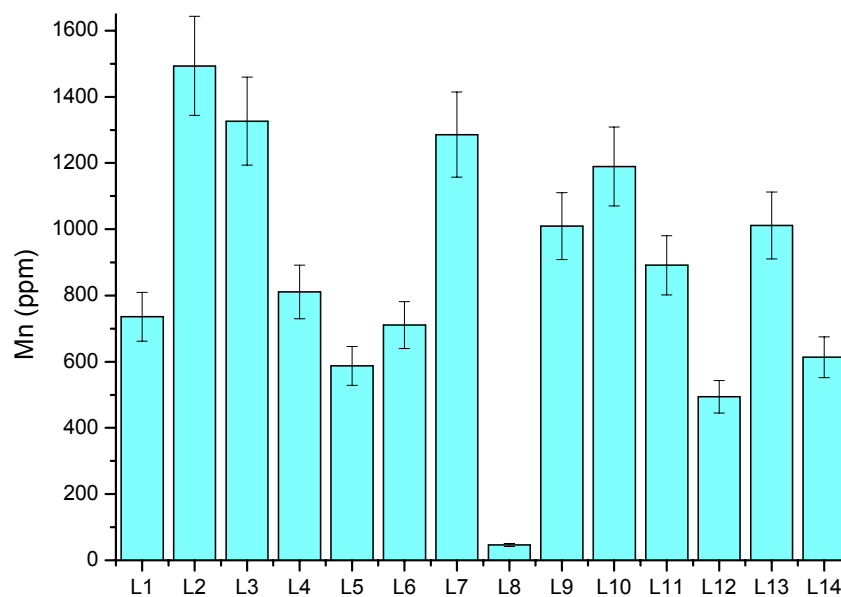


Abb. 5.6. : Zusammenfassung der Mangangehalte (ppm) der Proben

Mangan im Probenextrakt (ICP-OES)

Die in Abbildung 5.7. zusammengefassten Mangan-Werte des Probenextrakts zeigen, dass nur ein geringer Prozentsatz des in der trockenen Probe vorhandenen Mangans auch tatsächlich in Wasser gelöst wird. Erneut wird das Minimum im Fall der Probe L8 erreicht. Die restlichen Proben lassen sich grob in drei Gruppen einteilen: L4, L6, L8, L11, L12 und L14 mit Werten zwischen 0 und 0,5 mg/L; L1,

L5, L7, L9 und L13 mit Werten zwischen 0,075 und 0,15 mg/L und schließlich L2, L3 und L10 mit den insgesamt höchsten Konzentrationen, die zwischen 0,225 mg/L und ca. 0,3 mg/L angesiedelt sind.

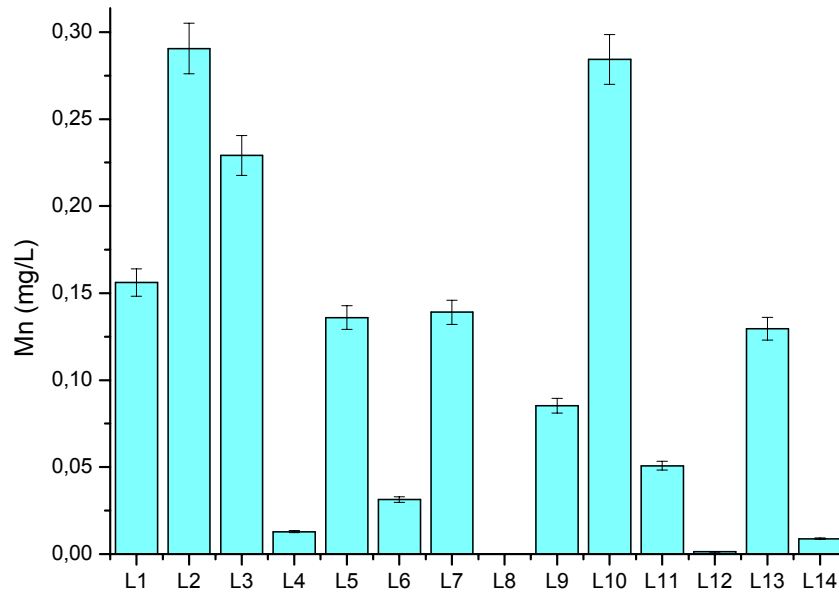


Abb. 5.7.: Zusammenfassung der Mangangehalte (mg/L) der Probenextrakte

Eisengehalt der Proben (XRF)

Im Fall von Eisen (s. Abb. 5.8.) sind in den Proben Anteile zwischen 3 % und ca. 9 % nachgewiesen worden. Erneut bildet die Probe L8 mit weitaus weniger als einem Prozent Eisen-Anteil eine Ausnahme. Zieht man die Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Analysen in Betracht, die das Vorkommen von Hämatit, einem Eisenoxid, in jeder Probe bestätigen, so wird verständlich, warum die Eisen-Gehalte der Proben weitaus höher liegen, als die Werte für Mangan.

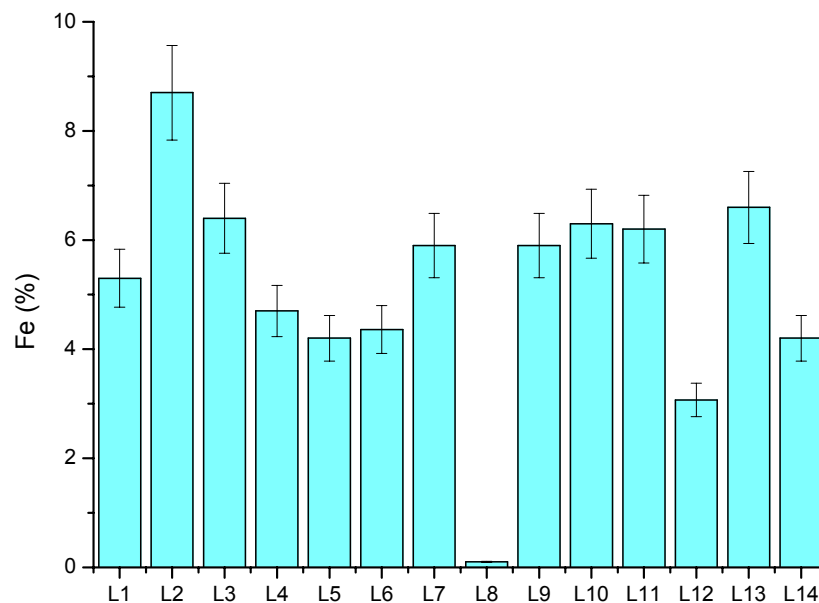


Abb. 5.8.: Grafische Darstellung des Eisengehalts (%) der Proben

Eisen im Probenextrakt (ICP-OES)

Auch für die Probenlösung gilt, dass die Eisen-Konzentrationen insgesamt um einiges höher liegen als die des Mangans (s. Abb. 5.9.). Das Minimum ist in diesem Fall durch die Probe L12 mit einem Eisengehalt kleiner als 0,01 mg/L repräsentiert, das Maximum (L1) liegt allerdings bei über 6 mg/L. Deutlich wird, dass zwar vom „Gesamteisengehalt“ der trockenen Proben nur ein relativ kleiner Teil in Lösung geht, die Konzentrationen aber durchaus signifikant in Hinblick auf eine Produktion halogener Kohlenwasserstoffe sind.

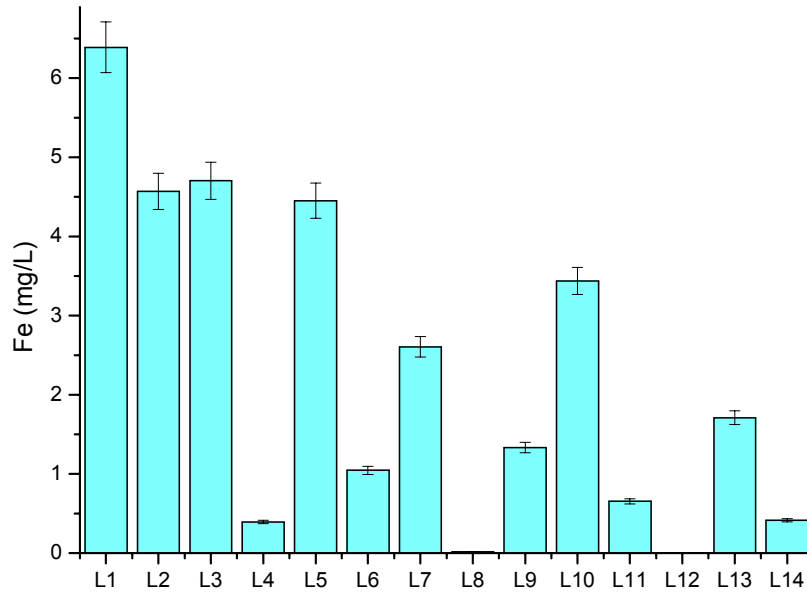


Abb. 5.9. : Grafische Darstellung des Eisengehalts (mg/L) der Probenextrakte

Kupfergehalt der Proben (XRF)

Die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenz-Analysen für das Element Kupfer sind in Abbildung 5.10. zusammengefasst.

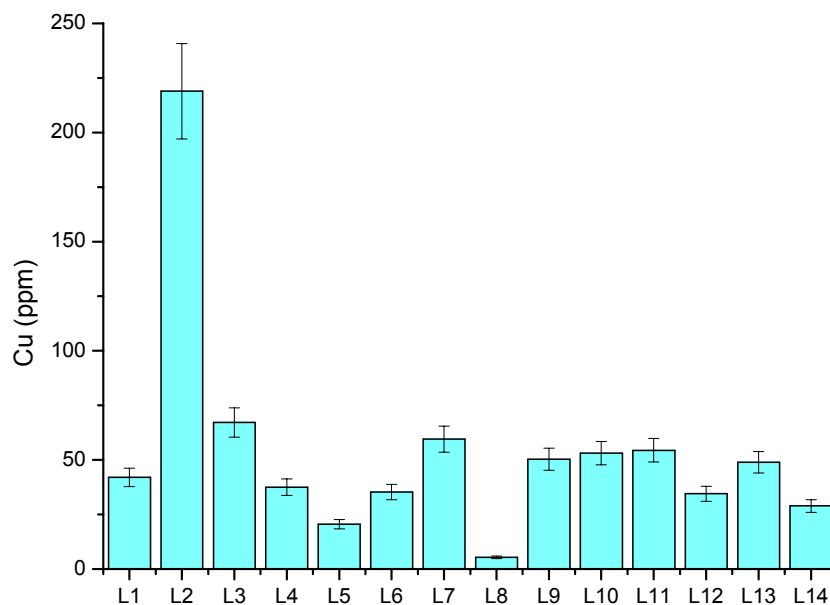


Abb. 5.10. : Zusammenfassung der Kupfergehalte (ppm) der Proben

Die Probe L8 stellt wiederum mit einer Konzentration von weniger als 10 ppm Kupfer das Minimum dar. In diesem Fall hebt sich aber auch das Maximum (L2) mit einem Wert von ca. 220 ppm deutlich vom Durchschnitt der restlichen Proben ab, die Kupferkonzentrationen zwischen ca. 25 ppm und 70 ppm aufweisen. Insgesamt liegen die Konzentrationen deutlich niedriger als die des Eisens und Mangans.

Kupfer im Probenextrakt (ICP-OES)

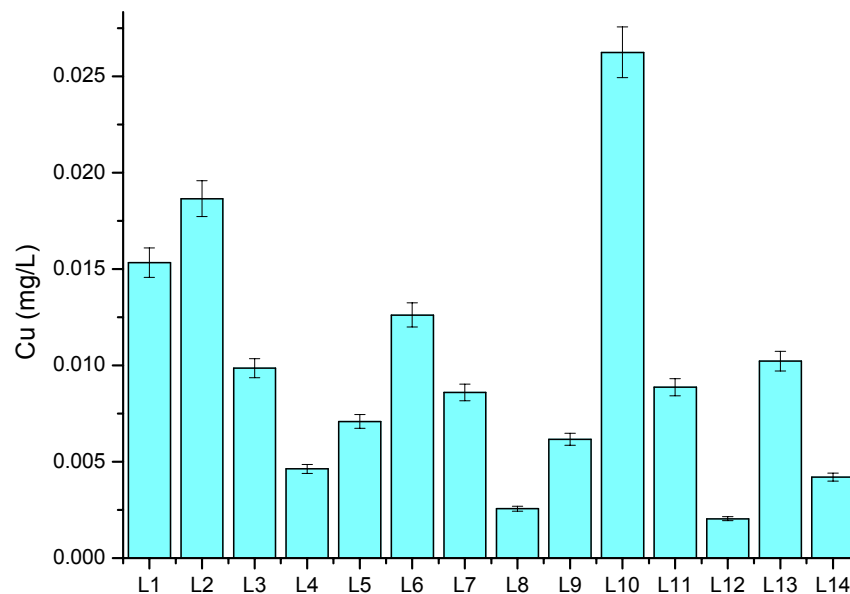


Abb. 5.11. : Zusammenfassung der Kupfergehalte (mg/L) der Probenextrakte

Auch die Kupferkonzentrationen der Probenextrakte sind im Vergleich zu Eisen und Mangan am geringsten. Sie liegen zwischen 0,0025 mg/L (L8) und ca. 0,025 mg/L, wobei die Probe L10 in diesem Fall die höchste Kupferkonzentration besitzt. Der Hauptanteil der Proben weist Werte zwischen 0,005 mg/L und 0,015 mg/L auf.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die im Rahmen dieser Arbeit eingehender untersuchten redox-sensitiven Elemente Mangan, Eisen und Kupfer sowohl in den trockenen Proben als auch in den Probenextrakten eindeutig nachzuweisen sind. Somit stehen sie prinzipiell den entsprechenden abiotischen Bildungsprozessen von halogenierten Kohlenwasserstoffen in Böden zur Verfügung. Deutlich wird aus dem Vergleich der Messungen aber auch, dass das Eisen mit Abstand die größten Konzentrationen in den natürlichen Proben aufweist. Obwohl sich während der Modellversuche gezeigt hat, dass mit Mangan als Oxidationsmittel die größte Ausbeute an Organohalogenverbindungen erreicht werden kann, wird nach der Analyse der natürlichen Proben deutlich, dass dem Eisen durch sein erhöhtes Vorkommen unter natürlichen Bedingungen relativ zu Mangan und Kupfer, die größere Bedeutung in Hinblick auf die abiotische Bildung halogenierter Kohlenwasserstoffe zukommt.

Neben den drei bisher behandelten Elementen konnten noch eine Vielzahl anderer Komponenten in den Proben nachgewiesen werden. Die Röntgendiffraktometrie gab weiterhin Aufschluss über Aluminium und Silizium (semiquantitativ), sowie Kalium, Kalzium, Titan, Chrom, Nickel, Zink, Gallium, Arsen, Selen, Brom, Rubidium, Strontium, Yttrium, Zirkonium, Niob, Blei und Thorium in den trockenen Bodenproben. In den Probenextrakten konnten zusätzlich Aluminium, Silizium, Kalium, Kalzium, Chrom, Nickel, Zink, Strontium, Blei, Kobalt, Magnesium und Natrium detektiert werden. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle (Tab. 5.4.) zusammengefasst.

XRF			ICP-OES		
± 10%			± 5%		
Al*	%	0,0 - 11,8	Al 237.312	mg/l	< 0,01 - 14,001
Si*	%	0,0 - 29,9	Si 251.611	mg/l	2,4119 - 35,984
K	%	0,0 - 3,25	K 766.491	mg/l	0,78801 - 31,644
Ca	%	3,4 - 38,0	Ca 370.602	mg/l	5,3988 - > 50
Ti	%	0,06 - 1,64			
Cr	ppm	11,1 - 428,8	Cr 267.716	mg/l	< 0,01 - 10,00
Mn	ppm	46,5 - 1493,7	Mn 257.610	mg/l	< 0,01 - 0,2905
Fe	%	0,1 - 8,7	Fe 238.204	mg/l	< 0,01 - 6,3867
Ni	ppm	10,3 - 235,0	Ni 231.604	mg/l	< 0,01 - 0,065344
Cu	ppm	5,3 - 53,1	Cu 324.754	mg/l	< 0,01 - 0,015333
Zn	ppm	6,2 - 123,1	Zn 206.200	mg/l	< 0,01 - 0,10165
Ga	ppm	0,8 - 21,2			
As	ppm	0,8 - 15,3			
Se	ppm	0,0 - 2,1			
Br	ppm	3,8 - 33,5			
Rb	ppm	1,3 - 82,0			
Sr	ppm	214,5 - 2260,5	Sr 407.771	mg/l	0,022319 - 0,35685
			Sr 421.552	mg/l	0,024527 - 0,38937
Y	ppm	3,4 - 35,2			
Zr	ppm	26,2 - 329,9			
Nb	ppm	0,0 - 67,7			
Pb	ppm	3,4 - 14,4	Pb 220.353	mg/l	< 0,01
Th	ppm	0,0 - 11,0			
			Co 228.615	mg/l	<0,01 - 0,010552
			Mg 202.582	mg/l	2,0197 - 24,698
			Na 568.821	mg/l	20,679 - > 50

* = semiquantitativ

Tab. 5.4. : Zusammenstellung der Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse und der Analysen im ICP-OES

5.1.5. Anionen

Im Zuge der Charakterisierung der Proben wurden die Probenextrakte auch mittels der Ionenchromatographie auf ihren Gehalt an Fluorid, Chlorid, Bromid, Nitrit, Nitrat und Sulfat untersucht. Die Ergebnisse für Chlorid und Bromid werden an dieser Stelle gesondert vorgestellt, da sie für die Bildung halogener Kohlenwasserstoffe essentiell sind. Die weiteren Ergebnisse werden anschließend tabellarisch zusammengefasst (Tab. 5.5. und Tab. 5.6.).

Folgende Abbildung (Abb. 5.12.) zeigt die Chlorid-Gehalte der Probenextrakte. Hieraus geht hervor, dass in fast allen Proben Chlorid im Konzentrationsbereich mg/L nachgewiesen werden konnte. Neun von den vierzehn Proben weisen Chlorid-Gehalte unter 20 mg/L auf (L1, L2, L3, L5, L6, L9, L10, L11 und L13). Weitere vier Proben (L4, L8, L12 und L14) liegen im Bereich zwischen 40 mg/L und 80 mg/L. Das Maximum wird im Fall der Probe L7 erreicht, deren Probenlösung einen Chlorid-Gehalt von über 250 mg/L aufweist und somit weit von den anderen Proben abweicht. Grundsätzlich ist aber festzustellen, dass alle Proben Chlorid-Gehalte aufweisen, die groß genug sind, um zur abiotischen Bildung chlorierter Kohlenwasserstoffe beizutragen.

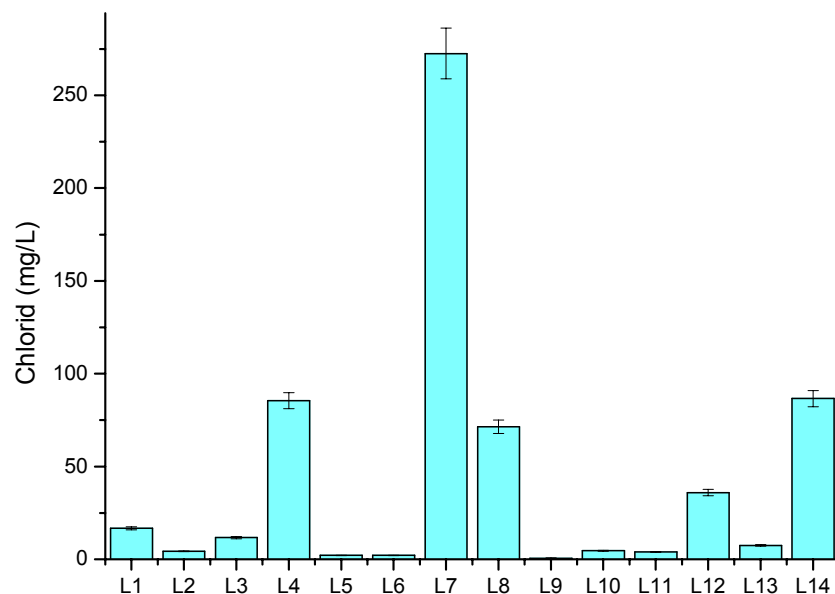


Abb. 5.12.: Grafische Darstellung der Chloridgehalte (mg/L) der Probenextrakte

Die Bromid-Gehalte (s. Abb. 5.13.) sind im Vergleich zum Chlorid deutlich geringer, obwohl sie sich immer noch im Konzentrationsbereich von mg/L bewegen. Das Maximum liegt in diesem Fall bei 4 mg/L (L14), die restlichen Proben zeichnen sich durch weitaus kleinere Werte unter 0,5 mg/L aus. Im Fall von L1, L2, L3, L8 und L9 konnte gar kein Bromid detektiert werden. Der Eintrag von Bromid aus der Probe selbst ist also eher als gering einzustufen. Zur Bildung von bromierten Kohlenwasserstoffen wird wahrscheinlich eine weitere Br⁻-Quelle benötigt.

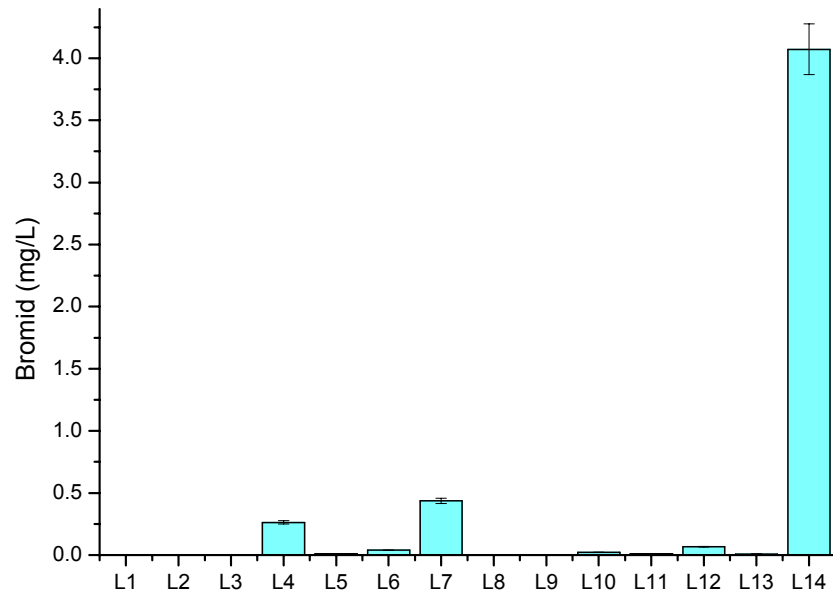


Abb. 5.13.: Grafische Darstellung der Bromidgehalte der Probenextrakte

In folgenden Tabellen (5.5. und 5.6.) sind die gesamten Ergebnisse der ionenchromatographischen Analysen noch einmal zusammengestellt. Iodid wurde nicht erfasst, da die Werte unter der relativ hohen Nachweisgrenze von 1mg/L liegen. Prinzipiell liegen die Nachweisgrenzen der detektierten Anionen zwischen 0,01 mg/L (Br^- , NO_3^-) und 1 mg/L (SO_4^{2-}).

Name	Ret.Zeit	Menge	Ret.Zeit	Menge	Ret.Zeit	Menge
	min	mg/L	min	mg/L	min	mg/L
	F ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₂ ⁻
L1	3,33	1,09	4,643	16,68	n.v.	n.v.
L2	3,33	0,29	4,624	4,32	n.v.	n.v..
L3	3,327	0,72	4,627	11,71	n.v.	n.v.
L4	3,33	0,99	4,64	85,43	n.v..	n.v.
L5	3,327	0,35	4,62	2,08	n.v.	n.v.
L6	3,337	0,21	4,62	2,11	5,12	0,92
L7	3,327	0,19	4,704	272,50	n.v..	n.v.
L8	3,314	0,89	4,624	71,44	n.v..	n.v.
L9	3,32	0,40	4,604	0,57	5,107	1,11
L10	3,317	3,13	4,614	4,57	5,194	1,58
L11	3,333	0,09	4,617	3,96	5,117	1,45
L12	3,333	0,28	4,613	35,96	n.v..	n.v.
L13	3,333	0,15	4,62	7,48	5,117	1,15
L14	3,317	1,82	4,627	86,57	n.v..	n.v.

Tab. 5.5. : Ergebnisse der Ionenchromatographie I, n.v. = nicht verfügbar

Name	Ret.Zeit	Menge	Ret.Zeit	Menge	Ret.Zeit	Menge
	min	mg/L	min	mg/L	min	mg/L
	Br ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
L1	6,307	n.v.	n.v..	n.v.	11,857	2,01
L2	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.	11,867	1,03
L3	6,38	n.v.	7,374	1,21	11,83	5,03
L4	6,357	0,26	7,357	10,17	11,827	8,4
L5	6,31	0,01	n.v.	n.v.	11,854	3,78
L6	6,37	0,04	7,36	1,65	11,817	1,42
L7	6,324	0,44	7,33	13,58	11,847	20,54
L8	n.v.	n.v.	7,324	2,18	11,837	39,31
L9	n.v.	n.v.	7,364	1,15	n.v.	n.v.
L10	6,294	0,02	7,354	2,23	11,86	6,77
L11	6,373	0,01	n.v.	n.v.	11,87	1,55
L12	6,303	0,07	n.v.	n.v.	11,737	325,43
L13	6,3	0,01	7,33	2,53	11,9	3,97
L14	6,337	4,07	7,29	35,54	11,85	21,93

Tab. 5.6. : Ergebnisse der Ionenchromatographie II, n.v. = nicht verfügbar

5.2. Ergebnisse der Gaschromatographie

Nachdem die Bodenproben weitestgehend charakterisiert worden sind und festgestellt wurde, welche Komponenten zur Bildung halogener Kohlenwasserstoffe schon in natürlichen Konzentrationen vorlagen, konnten verschiedene Versuchsreihen zur Analyse im GC-ECD und GC-MS konzipiert werden, deren Ergebnisse in diesem Kapitel vorgestellt werden.

Zunächst soll allerdings noch einmal auf die vorstellbaren Szenarien der abiotischen Bildung halogener Kohlenwasserstoffe in Verbindung mit mineralischen Aerosolen verwiesen werden, die in Kapitel 4.1. ausführlich beschrieben wurden, da hieraus die Auswahl der später eingesetzten Modellschubstanzen resultierte.

Für die ersten Analysen wurden jeweils 4 g der Feinfraktion jeder Probe in ein Headspace-Glas eingewogen und mit bidestilliertem Wasser auf ein Volumen von 10 ml aufgefüllt. Nach einstündigem Schütteln bei 50°C im Agitator wurden die Ansätze auf die Bildung von Methyljodid untersucht.

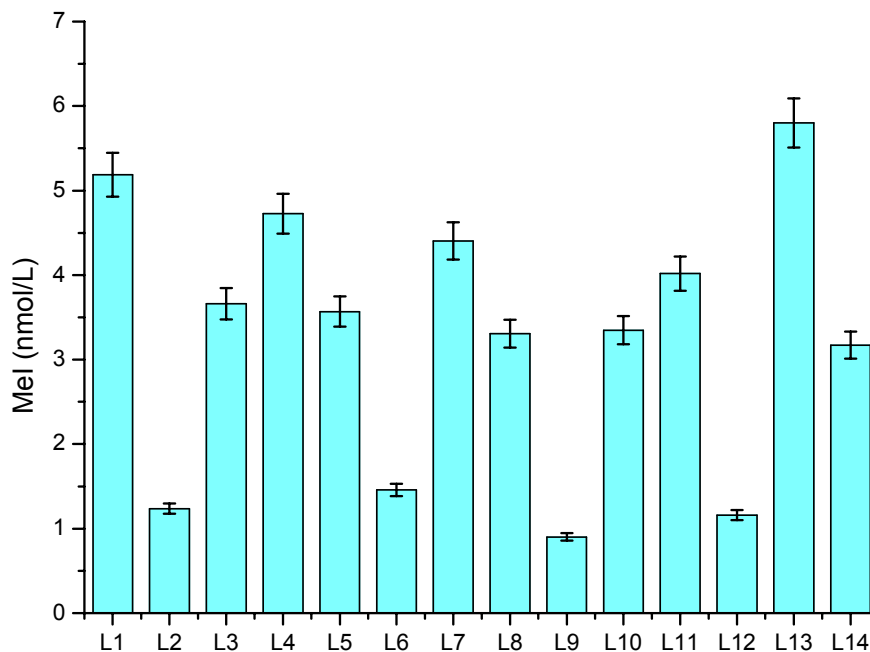


Abb. 5.14. : Bildung von Methyljodid nach Zugabe von 10 ml bidestilliertem Wasser

Wie aus der graphischen Darstellung der Ergebnisse (Abb. 5.14.) hervorgeht, lässt sich in jeder Probe die Bildung von Methyljodid nachweisen. Die gemessenen Konzentrationen liegen mit bis zu 6 nmol/L relativ niedrig, was allerdings ohne Zugabe von weiteren Modellschubstanzen zu erwarten war. Festzuhalten ist, dass die natürlichen Konzentrationen der in den Proben enthaltenen Komponenten ausreichend sind, um in wässriger Lösung Methyljodid zu bilden.

Im Zuge der folgenden Versuchsreihe mit dem Feinanteil der Bodenproben wurde ein Teil des Materials im Autoklav sterilisiert, um einen Einfluss mikrobieller Prozesse ausschließen und anschließend mit den nicht sterilisierten Proben vergleichen zu können. Es wurden jeweils 4 g der exemplarisch ausgewählten Proben mit Milli-Q-Wasser auf ein Volumen von 10 ml aufgefüllt und nach einer Stunde Inkubation im Agitator bei 50°C analysiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.15. grafisch dargestellt.

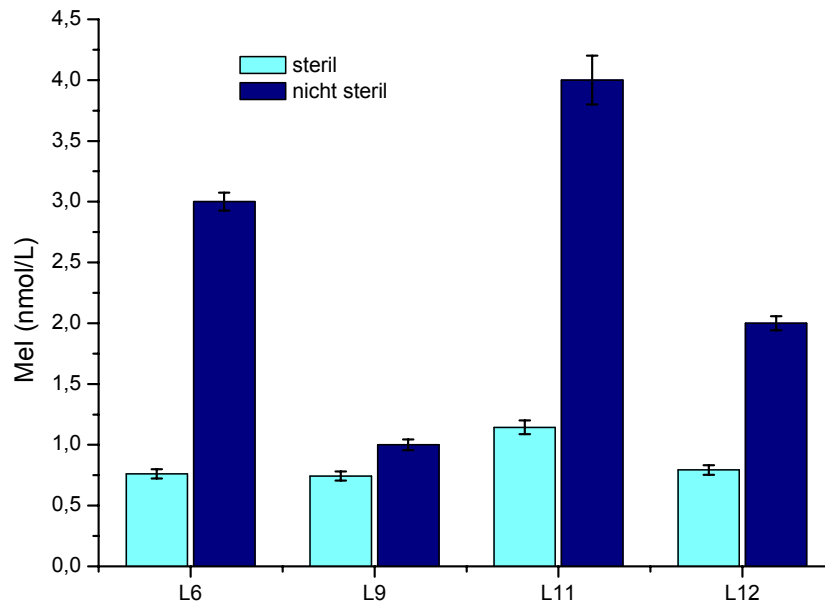


Abb. 5.15. : Die Bildung von Methylidid in sterilen und nicht sterilen Proben

Auch ohne die Zugabe von Modellsubstanzen lässt sich die Bildung von Methylidid in jeder Probe nachweisen. Es zeigen sich allerdings deutliche Unterschiede zwischen den sterilisierten und den nicht sterilisierten Proben, wobei die Methylidid-Konzentrationen der sterilen Proben mit Werten zwischen 0,75 nmol/L und ca. 1 nmol/L deutlich geringer ausfallen als die der nicht sterilen Proben mit Konzentrationen zwischen 1nmol/L und 4 nmol/L.

Um die Wirkung von Kaliumiodat auf die Proben zu testen wurden folgende Ansätze vorbereitet:
 Nach Zugabe von 50, 100 und 200 mg Kaliumiodat zu 4g einer Bodenprobe (L11), die mit Milli-Q-Wasser auf ein Volumen von 10 ml aufgefüllt wurde, erfolgte die Analyse im GC-MS nach 24 Stunden Reaktionszeit. Die Auswertung der Daten zeigt folgendes Bild (Abb. 5.16.):

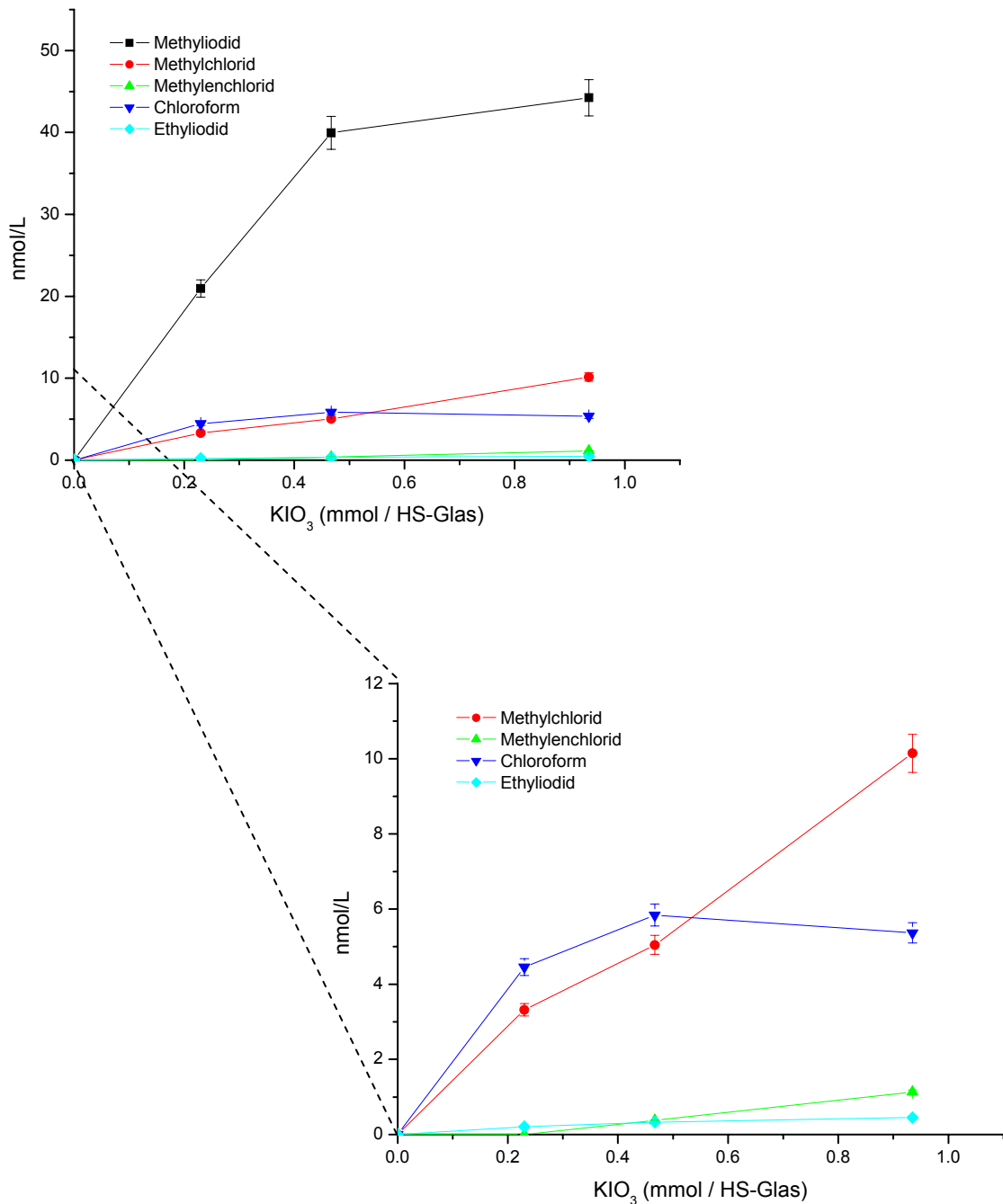


Abb. 5.16. : Die Bildung von Methyliodid, Ethyliodid, Methylchlorid, Methylenchlorid und Chloroform in Abhängigkeit der Kaliumiodat-Konzentration mit Vergrößerung der Ordinate

Im Allgemeinen kann die Bildung von Methyljodid, Methylchlorid, Methylenchlorid, Chloroform und Ethyljodid bestätigt werden. Zu betonen ist an dieser Stelle noch einmal, dass den Ansätzen nur Kaliumiodat zugefügt wurde. Andere Modellsubstanzen kamen nicht zum Einsatz, d.h. die Bildung der halogenierten Kohlenwasserstoffe resultiert fast komplett aus einer Reaktion der in der Probe in natürlichen Konzentrationen vorhandenen Komponenten. Im Vergleich zu den Proben, die ohne Zusätze gemessen wurden lässt sich also nach Zugabe von Kaliumiodat eine mehr als 10fach höhere Ausbeute erreichen. Außerdem ist festzustellen, dass auch in den natürlichen Proben die Konzentrationen der C₁-Verbindungen höher liegt, als die des Ethyljodids.

Eine weitere Versuchsreihe mit der Probe L9, während derer zusätzlich zu Kaliumiodat noch Eisen(III)-Sulfat (jeweils 100mg) zugegeben wurde, zeigt allerdings keine deutliche Erhöhung der Konzentration des Methyljodids (s. Abb. 5.17.). Der natürliche Eisengehalt der Probe ist also durchaus ausreichend, um die Bildung entsprechender Mengen von Methyljodid hervorzurufen, was durch eine weitere Addition von Fe(III) nicht gesteigert werden konnte.

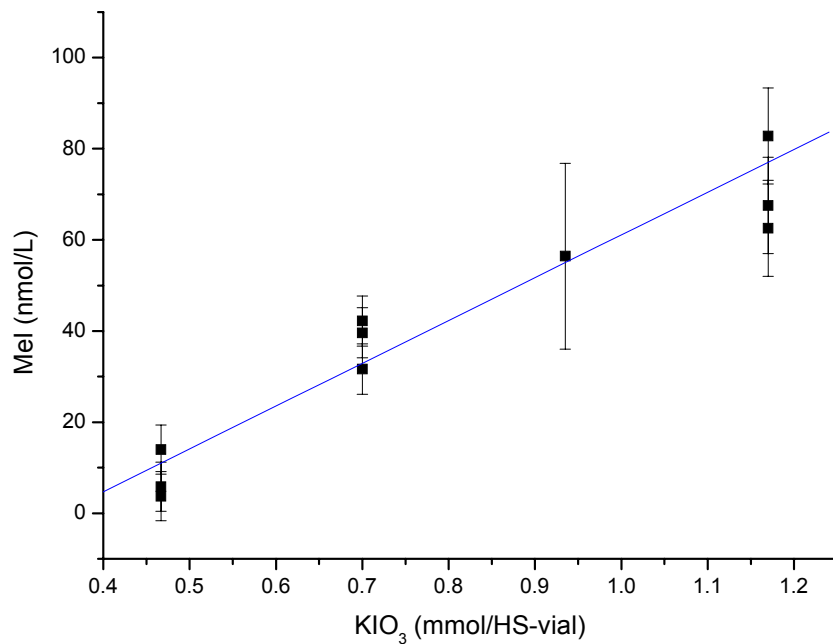


Abb. 5.17. : Abhängigkeit der Mel-Konzentration von KIO₃, nach Zugabe von jeweils 100 mg Fe₂(SO₄)₃

Chlorierte Verbindungen konnten in diesem Fall nicht nachgewiesen werden, was in dem geringen Chlorid-Gehalt der Probe von 0,5 mg/L begründet liegt. Ferner trat keine signifikante Bildung von Ethyljodid ein.

Da es sich bei Methyljodid mit Abstand um das in den größten Konzentrationen gebildete Produkt handelt, wurde seine Bildung im Verlauf der Versuche noch eingehender untersucht, indem jeweils 4 g von drei beispielhaft ausgewählten Bodenproben (L6, L9, L12) mit bidestilliertem Wasser auf 10 ml aufgefüllt wurden und einmal ohne Zugabe von Modellschubstanzen, einmal nach Zugabe von Kaliumjodid und schließlich auch nach Zugabe von Kaliumjodid und Wasserstoffperoxid analysiert wurden.

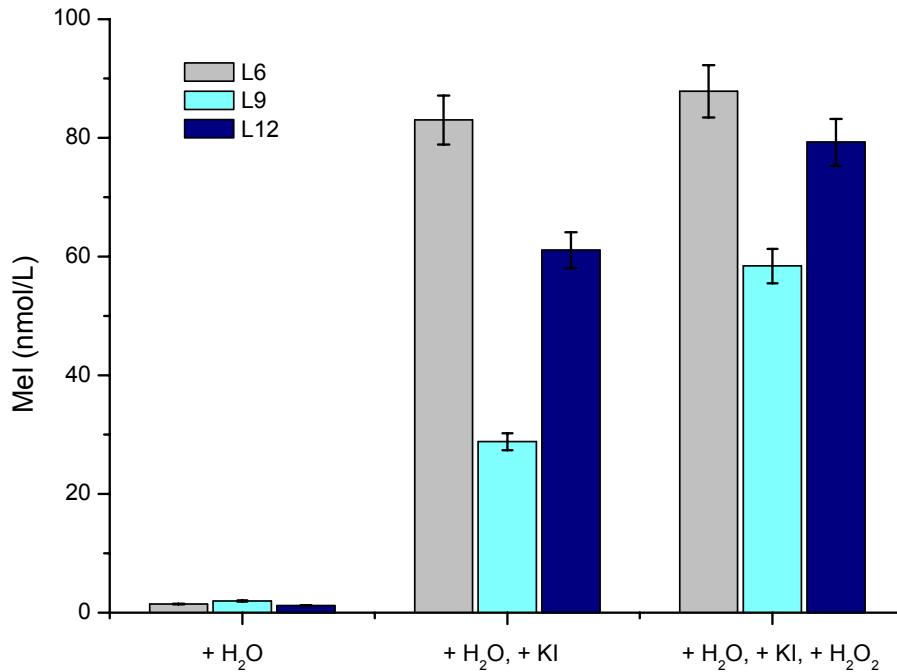


Abb. 5.18.: Die Bildung von Methyljodid in drei Proben nach Zugabe der Modellschubstanzen Kaliumjodid und Wasserstoffperoxid

In Abbildung 5.18. werden die Ergebnisse der Versuchsreihe gezeigt. Es lässt sich feststellen, dass schon nach Zugabe von Wasser eine Bildung von Methyljodid in jeder der Proben nachgewiesen werden kann. Ein sprunghafter Anstieg der Methyljodid-Konzentration ist nach Hinzufügen von Kaliumjodid bei allen drei Bodenproben zu beobachten, wobei im Fall von L9 mit 30 nmol/L das Minimum und im Fall von L6 mit über 80 nmol/L das Maximum erreicht wird. Wird nun zusätzlich noch Wasserstoffperoxid eingesetzt, so steigen die Methyljodid-Konzentrationen noch einmal an, wobei die Werte zwischen ca. 60 nmol/L (L9) und fast 90 nmol/L (L6) liegen.

Mit Hilfe dieser Versuchsreihe konnte noch einmal verdeutlicht werden, dass die Bildung von Methyljodid in der Bodenprobe auch ohne Zugabe von reaktionsfördernden Modellschubstanzen stattfinden kann. Die Erhöhung der Iodid-Konzentration der wässrigen Lösung steigert auch die Ausbeute an Methyljodid, wobei das Oxidationsmittel und die Quelle der Methylgruppen schon in natürlichen Mengen in den Proben vorhanden sein müssen. Beim Einsatz von Wasserstoffperoxid als zusätzliches Oxidationsmittel ist noch eine weitere Steigerung der Reaktionsausbeute zu beobachten.

Analog zu der oben beschriebenen Versuchsreihe wurde mit der Probe (L11) verfahren. Ein Teil des Feinanteils wurde aber in diesem Fall zum Vergleich sterilisiert. In der folgenden Abbildung (Abb. 5.19.) sind die Ergebnisse zusammengefasst.

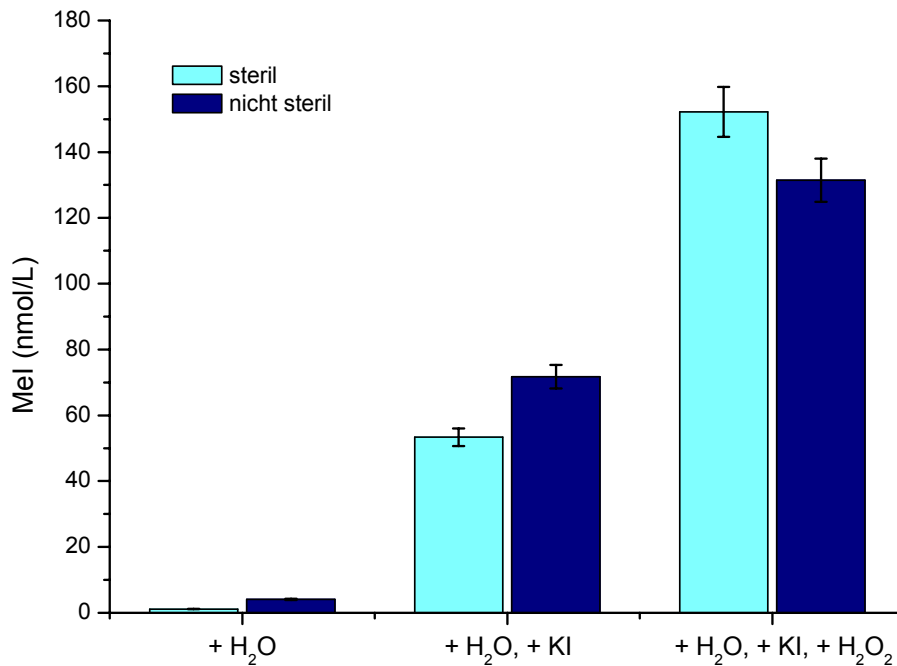


Abb. 5.19.: Vergleich steriler und nicht steriler Proben nach Zugabe von Kaliumiodid und Wasserstoffperoxid

Es ist zu beobachten, dass in allen Ansätzen eine Bildung von Methyliodid stattfindet. Auch in den sterilisierten Proben können nach Zugabe der Modellsbstanzien hohe Konzentrationen nachgewiesen werden. Nach Zugabe von Kaliumiodid und Wasserstoffperoxid zeigt sogar die sterile Probe den höheren Methyliodid-Gehalt von ca. 150 mg/L im Vergleich zu ca. 130 mg/L der nicht sterilen Probe. An dieser Stelle kann folglich gezeigt werden, dass die Mikrobiologie in den Ansätzen einen Anteil an der Bildung von Methyliodid haben kann. Die abiotische Bildung halogener Kohlenwasserstoffe während der Versuchsreihen ist allerdings deutlich größer.

Auch die Proben L6, L9 und L12 wurden jeweils in steriler und nicht steriler Form mit Kaliumiodid und Wasserstoffperoxid versetzt und im GC-MS auf die Bildung von Methyliodid untersucht. Abb. 5.20. zeigt die Ergebnisse dieser Versuchsreihe im Vergleich zur Probe L11, auf die im vorhergehenden Absatz schon eingegangen wurde.

Insgesamt liegen die Methyliodid-Konzentrationen zwischen 50 nmol/L und ca. 150 nmol/L, wobei die Werte der sterilen Ansätze bis auf eine Probe (L6) sogar höher sind als die der nicht sterilisierten Versuche. Es lässt sich also auch in weiteren Fällen nachweisen, dass die Mikrobiologie während der Messkampagne nicht zwingend eine Rolle spielt. Zusätzlich ist festzuhalten, dass die Kombination der Proben mit den Modellsbstanzien Kaliumiodid und Wasserstoffperoxid durchaus beachtliche Mengen an Methyliodid hervorbringt.

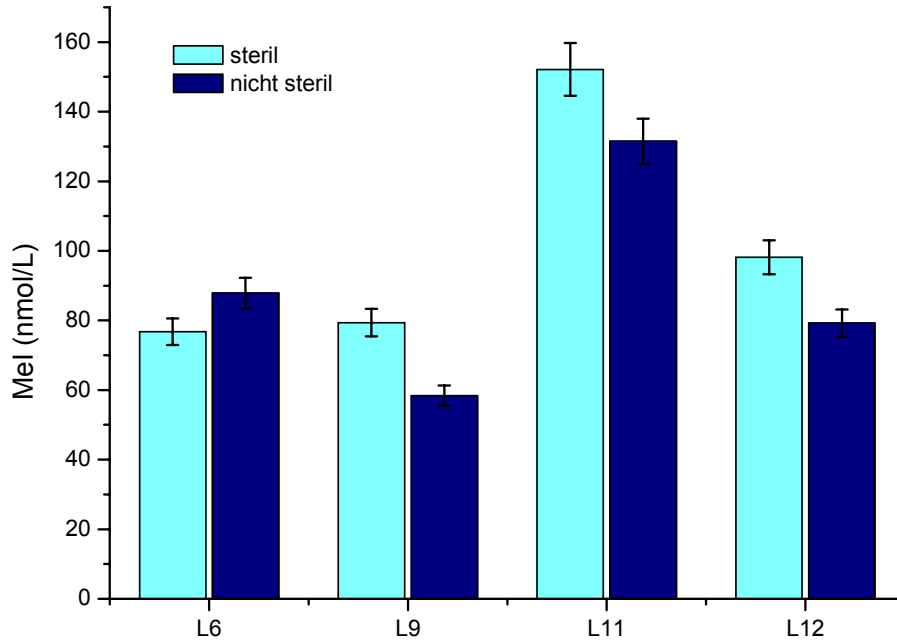


Abb. 5.20. : Die Bildung von Methylidod in sterilen und nicht sterilen Proben nach Zugabe von Kaliumiodid und Wasserstoffperoxid

Da nach Addition von Kaliumiodid in Kombination mit Wasserstoffperoxid die höchsten Konzentrationen erreicht wurden, sind im Anschluß noch einmal alle Proben mit diesen Modellsubstanzen versetzt und anschließend analysiert worden. Es zeigt sich in jedem Fall eine deutliche Produktion von Methylidod (s. Abb. 5.20.), wobei die Konzentrationen mit bis zu 130 nmol/L im Vergleich zu den nur in bidestilliertem Wasser suspendierten Proben (s. Abb. 5.14.) um ein Vielfaches höher liegen.

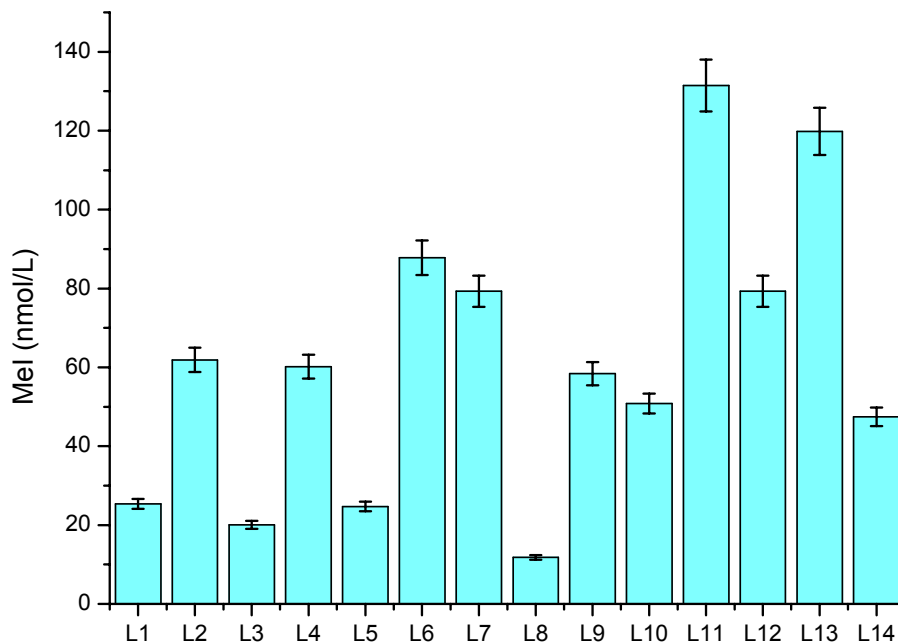


Abb. 5.21. : Bildung von Methylidod nach Zugabe von Kaliumiodid und Wasserstoffperoxid

Die folgende Datenreihe (Probe L9) zur Produktion von Methyljodid wurde in Abhängigkeit der Kaliumiodid- und Wasserstoffperoxid-Konzentration aufgenommen und in Abbildung 5.22. dargestellt. Es zeigt sich deutlich eine Steigerung der Methyljodid-Ausbeute, die sich proportional zur Menge der zugefügten Modellsubstanzen verhält. Da im Vergleich mit der vorangegangenen Versuchsreihe höhere Konzentrationen von H_2O_2 eingesetzt wurden, werden Methyljodid-Konzentrationen von bis zu 170 nmol/L erreicht.

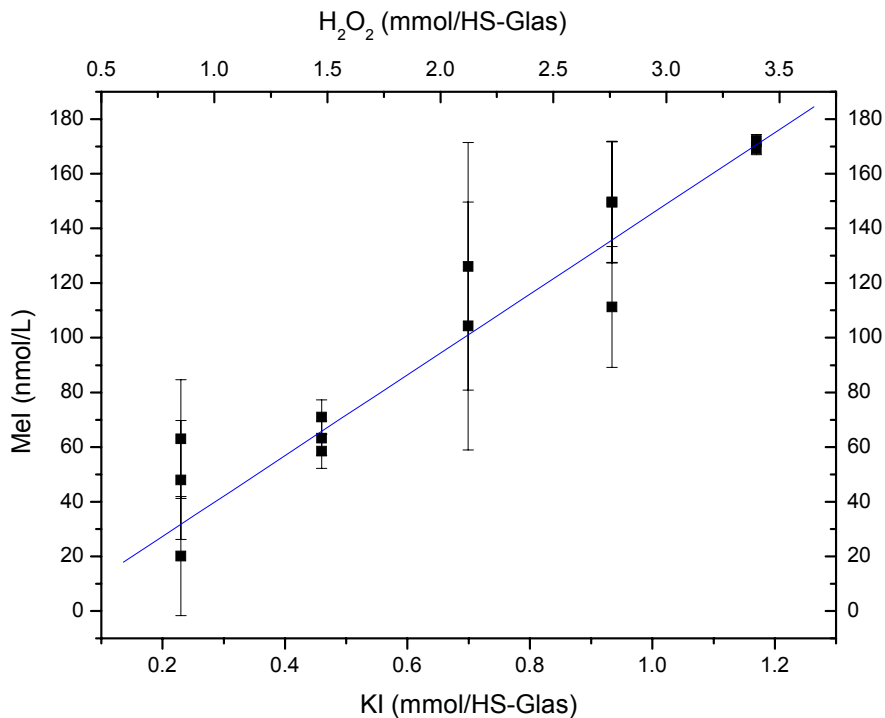


Abb. 5.22. : Die Bildung von Methyljodid in Abhängigkeit von KI und H_2O_2

Im direkten Vergleich zur Modellsubstanz Kaliumiodat (s. Abb. 5.17.) zeigt sich, dass der Einsatz von Kaliumiodid in Kombination mit Wasserstoffperoxid die höheren Ausbeuten an CH_3I liefert.

Weiterhin ist während der Versuchsreihe eine deutliche Bildung von Ethyljodid zu beobachten (s. Abb. 5.23.), dessen Konzentrationen die des Methyljodids in diesem Fall übersteigen. Hier sind Parallelen zu den Modellversuchen mit Catechol erkennbar, während derer nach Einsatz von KI und einem Oxidationsmittel deutlich mehr Ethyljodid gebildet wurde als nach einer Zugabe von KIO_3 und einem Oxidationsmittel. Die Bildung von Ethyljodid ist also abhängig von der Quelle des Iodids und von der Beschaffenheit der organischen Vorläuferverbindungen.

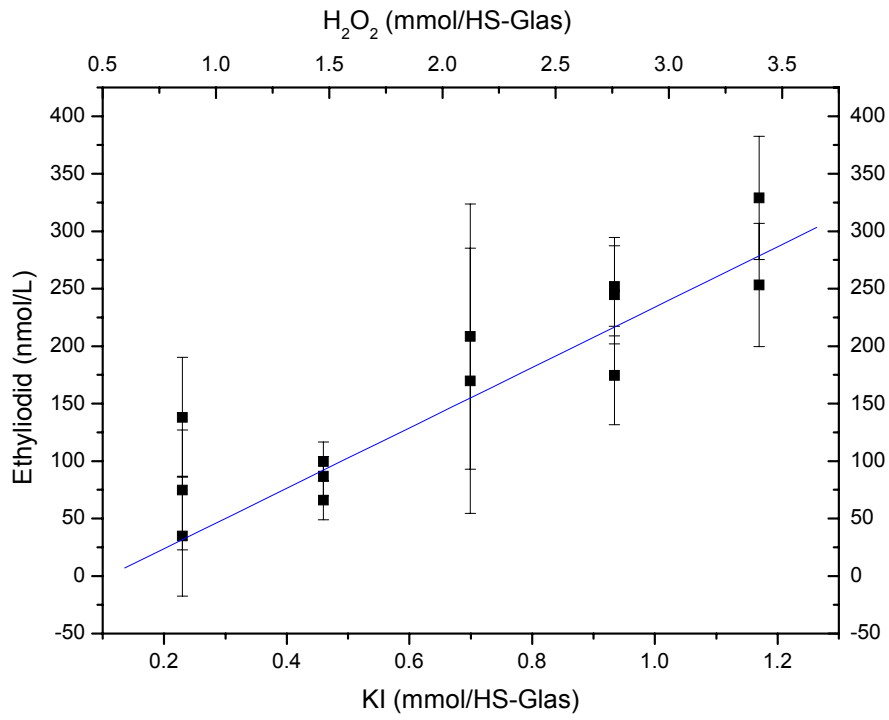


Abb. 5.23. : Die Bildung von Ethyliodid in Abhängigkeit von KI und H₂O₂

Nach den ausführlichen Betrachtungen zu den iodierten Reaktionsprodukten soll an dieser Stelle nun anhand des Beispiels der Probe L11 auch auf die Monohalomethane Methylchlorid und Methylbromid eingegangen werden. Abbildung 5.24. fasst die Ergebnisse der der Analysen zusammen, wobei jeweils 4 g der Bodenproben mit Kaliumchlorid, Kaliumbromid oder Kaliumiodid versetzt und mit Milli-Q-Wasser auf 10 ml aufgefüllt wurden. Die Analysen des Methyliodids dienen in diesem Fall einerseits dem Vergleich mit den anderen Reaktionsprodukten, andererseits der Absicherung der vorhergegangenen Messungen.

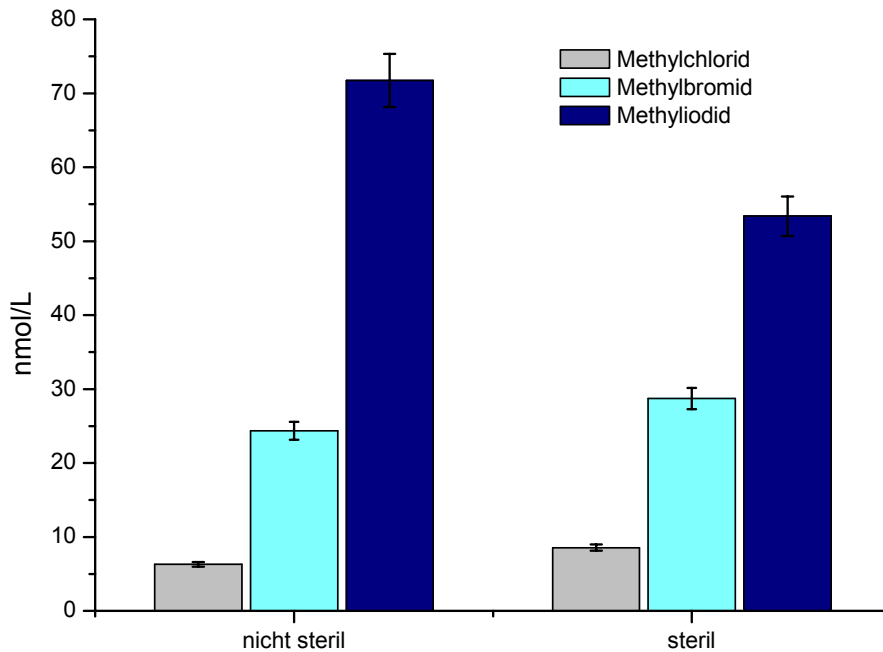


Abb. 5.24. : Vergleich der Bildung der Monohalomethane in sterilen und nicht sterilen Proben (L11)

Grundsätzlich lässt sich festhalten, dass eine abiotische Bildung der Monohalomethane nach Zugabe der entsprechenden Salze stattfindet. Die geringsten Konzentrationen sind mit < 10 nmol/L im Fall von Methylchlorid gemessen worden. Es folgt das Methylbromid, hier liegen die Werte der gemessenen Proben zwischen 20 nmol/L und 25 nmol/L. Die höchsten Konzentrationen, zwischen 50 nmol/L und 70 nmol/L, sind schließlich beim Methyliodid erreicht worden. Zusätzlich ist zu beobachten, dass die Werte der nicht sterilisierten Proben die der sterilisierten nur im Fall des Methyliodids übersteigen. Auch hier ist also kein gravierender Einfluss der Mikrobiologie nachzuweisen.

5.3. Schlussfolgerungen

An dieser Stelle sollen einige Ergebnisse der Charakterisierung der Bodenproben noch einmal tabellarisch den geochemischen Eigenschaften des Saharastaubes gegenübergestellt werden (Tab. 5.7.):

	Lanzarote		Saharastaub		Literatur
Minerale	Glimmer		Glimmer		Bergametti <i>et al.</i> , 1989
	Kaolinit		Kaolinit		Caquineau <i>et al.</i> , 2002
	Feldspat		Feldspat		Blanco <i>et al.</i> , 2003
	Quarz		Quarz		Usher <i>et al.</i> , 2003
	Kalzit		Kalzit		Stuut <i>et al.</i> , 2005
	Hämatit		Hämatit		
	Chloromagnesit		-		
	Gips		-		
Elemente	Al	0,0 - 11,8 %	Al	bis zu 27 %	Blanco <i>et al.</i> , 2003
	Si	0,0 - 29,9 %	Si	bis zu 25%	Gomes & Gillette, 1993, in:
	K	0,0 - 3,25 %	K	bis zu 8%	Usher <i>et al.</i> , 2003
	Ca	3,4 - 38,0 %	Ca	bis zu 7%	Stuut <i>et al.</i> , 2005
	Fe	0,1 - 8,7 %	Fe	bis zu 7%	
	Ti	0,06 - 1,64 %	Ti	bis zu 2%	

Tab. 5.7. : Vergleich der geochemischen Eigenschaften der Lanzarote-Proben mit denen des Saharastaubes

Aus dem Vergleich wird deutlich, dass die Bodenproben sehr ähnliche geochemische Eigenschaften aufweisen wie der von oben genannten Autoren untersuchte Saharastaub. Eine Ausnahme bildet der Kalziumgehalt, wobei der erhöhte Wert um 38 % der Probe L8 zuzuschreiben ist, die fast komplett aus karbonatischen Schalenbruchstücken (Schill) besteht und somit wie eingangs erwähnt, einen Einzelfall darstellt, der nicht im Zusammenhang mit Staubtransport aus der Sahara zu betrachten ist.

Generell lässt sich aus der geochemischen Charakterisierung der Proben und einem Vergleich mit den Daten über mineralische Aerosole schlussfolgern, dass die Bodenproben durchaus ein dem Saharastaub vergleichbares chemisches Potenzial besitzen. Weiterhin können aus ihnen die entsprechenden Komponenten wie Kohlenstoff, Eisen, Mangan, Kupfer und Halogenide gelöst werden, die zur abiotischen Bildung halogenierter Kohlenwasserstoffe notwendig sind.

Im Zuge der gaschromatographischen Analysen konnte generell die Bildung von Methyljodid, auch ohne Zugabe von Modellsubstanzen, und nach Einsatz entsprechender Reagenzien weiterhin von Methylbromid, Methylchlorid, Methylenchlorid, Chloroform und Ethyljodid nachgewiesen werden,

wobei es sich generell um C₁- und C₂- Verbindungen handelt. Eine Addition von KI, KBr, KCl, KIO₃, H₂O₂ oder einer Kombination dieser Substanzen führte in jedem Fall zu einer weiteren Erhöhung der Reaktionsausbeute, wobei die Zugabe von KI in Kombination mit H₂O₂ die höchsten CH₃I-Konzentrationen geliefert hat. Die Gehalte der Proben an organischem Kohlenstoff, Eisen und anderer Oxidationsmittel waren offensichtlich ausreichend, um in wässriger Lösung zur Bildung halogener Kohlenwasserstoffe beizutragen. Die in Kap. 1.2.1. vorgestellte Reaktion kann also auch in Bodenproben einer semiariden Klimazone ablaufen. Zu bemerken ist, dass die organisch-chemischen Eigenschaften des Substrates wahrscheinlich einen Einfluss auf die Beschaffenheit der Reaktionsprodukte haben. Welche funktionellen Gruppen zur Bildung welcher halogener Kohlenwasserstoffe beitragen, muss allerdings noch eingehender untersucht werden. An dieser Stelle soll auch noch einmal auf die Funktion des Iodats hingewiesen werden, das z.B. reduziertes Eisen wieder oxidieren kann, so dass dieses der Reaktion erneut zur Verfügung steht und somit die Ausbeute gesteigert werden kann.

Zum Vergleich der Laborversuche mit den in Kap 1.2.1. vorgeschlagenen Szenarien zur Bildung halogener Kohlenwasserstoffe sind in Tabellen 5.8. und 5.9. die natürlichen Konzentrationen der zur Reaktion erforderlichen Verbindungen, bzw. Elemente in Atmosphäre und Meerwasser zusammengefasst.

	Atmosphäre	Literatur
Cl ⁻	0,42 - 13,7 µg/m ³	Johansen <i>et al.</i> , 2000
Br ⁻	2,36 - 26,6 ng/m ³	Johansen <i>et al.</i> , 2000
I ⁻	bis zu 6,8 pmol/m ³	Baker, 2004
IO ₃ ⁻	bis zu 47 pmol/m ³	Baker, 2004
C	~0,17 µg/m ³	Maßling <i>et al.</i> , 2003
Fe	0,053 - 2,38 µg/m ³	Johansen <i>et al.</i> , 2000
Cu	n.v.	
Mn	0,89 - 45,6 ng/m ³	Johansen <i>et al.</i> , 2000
Hg	bis zu 2 ng/m ³	Kim <i>et al.</i> , 2005
H ₂ O ₂	0,001 ppb	Zimmermann und Poppe, 1996

Tab. 5.8. : Die natürlichen atmosphärischen Konzentrationen der zur abiotischen Bildung halogener Kohlenwasserstoffe benötigten Substanzen; n.v. = nicht verfügbar

Aus den Daten wird ersichtlich, dass die in der Natur vorkommenden Konzentrationen von Cl⁻, Br⁻, I⁻, IO₃⁻ und H₂O₂ gerade in der Atmosphäre geringer sind als die im Zuge der Versuchsreihen zugefügten

Mengen, die während der Analysen angepasst werden mussten, um zufrieden stellende Peakgrößen und –formen zu erreichen und somit eine verlässliche Analytik zu gewährleisten.

Auch konnte mit den im Zuge dieser Arbeit verwendeten Methoden kein angemessener Versuchsaufbau analog zur vermuteten atmosphärischen Bildung von Organohalogenverbindungen an Aerosoloberflächen realisiert werden. Vielmehr wird die Reaktion im Oberflächenwasser des Ozeans durch die Versuchsansätze repräsentiert, da sämtliche Proben in wässriger Lösung aufbereitet wurden.

	Oberflächenwasser	Literatur
Cl⁻	18,1 g/L	Holleman und Wiberg, 1995
Br⁻	68 mg/L	Holleman und Wiberg, 1995
I⁻	0,06 mg/L	Holleman und Wiberg, 1995
IO₃⁻	~250 nmol/L	Schwehr und Santschi, 2003
C	400µg/L – 1500µg/L	www.terramare.de
Fe	2 x 10 ⁻³ mg/L	www.terramare.de
Cu	1 x 10 ⁻⁴ mg/L	www.terramare.de
Mn	2 x 10 ⁻⁴ mg/L	www.terramare.de
Hg	3 x 10 ⁻⁵ mg/L	www.terramare.de
H₂O₂	20nM - 80 nM	Gerringa <i>et al.</i> , 2004

Tab. 5.9. : Die natürlichen ozeanischen Konzentrationen der zur abiotischen Bildung halogenierter Kohlenwasserstoffe benötigten Substanzen

Obwohl nicht alle Komponenten der Versuchsansätze in natürlichen Konzentrationen gemessen werden konnten, ist aus den Ergebnissen durchaus ersichtlich, dass mineralische Staubeinträge in die marine Atmosphäre oder in das atlantische Oberflächenwasser aufgrund ihrer geochemischen Zusammensetzung die Bildung halogenierter Kohlenwasserstoffe verstärken können.

6. Zusammenfassung

Nach der in Kapitel 3 und 5 erfolgten Diskussion und Bewertung der verschiedenen Versuchsreihen, die im Zuge dieser Arbeit durchgeführt wurden, sollen an dieser Stelle die grundlegendsten Ergebnisse in direktem Bezug zu der in Kapitel 1.6. formulierten Fragestellung zusammengefasst werden:

➤ ***Können redox-sensitive Metalle wie Mangan, Kupfer und Quecksilber ebenso wie Eisen zur abiotischen Bildung der Monohalomethane beitragen?***

Die Ergebnisse der zur Klärung dieser Frage angesetzten Modellversuche haben gezeigt, dass der Einsatz von Mangan(IV), Mangan(III), Kupfer(II) und Quecksilber(II) als Oxidationsmittel in Kombination mit einer organischen Modellsubstanz (Guajakol, Catechol, Huminsäure) und einem Salz (KCl, KBr, KI) zur abiotischen Bildung der Monohalomethane, weiterer mehrfach halogenerter Verbindungen und Ethyliodid führen kann, wobei die Konzentration der Reaktionsprodukte eine Abhängigkeit von der Art und Menge der eingesetzten Modellsubstanzen, der Temperatur und der Zeit aufweist.

Weiterhin konnte durch die Kombination von Oxidationsmittel und Kaliumiodat die Ausbeute der Reaktion deutlich erhöht werden, wobei das Iodat das reduzierte Metall wieder oxidieren kann und es somit der Reaktion erneut zur Verfügung steht. Das von Keppler (2000) vorgestellte Reaktionsschema zur abiotischen Bildung halogenerter Kohlenwasserstoffe kann also um eine Komponente erweitert werden (siehe Abb. 6.1.).

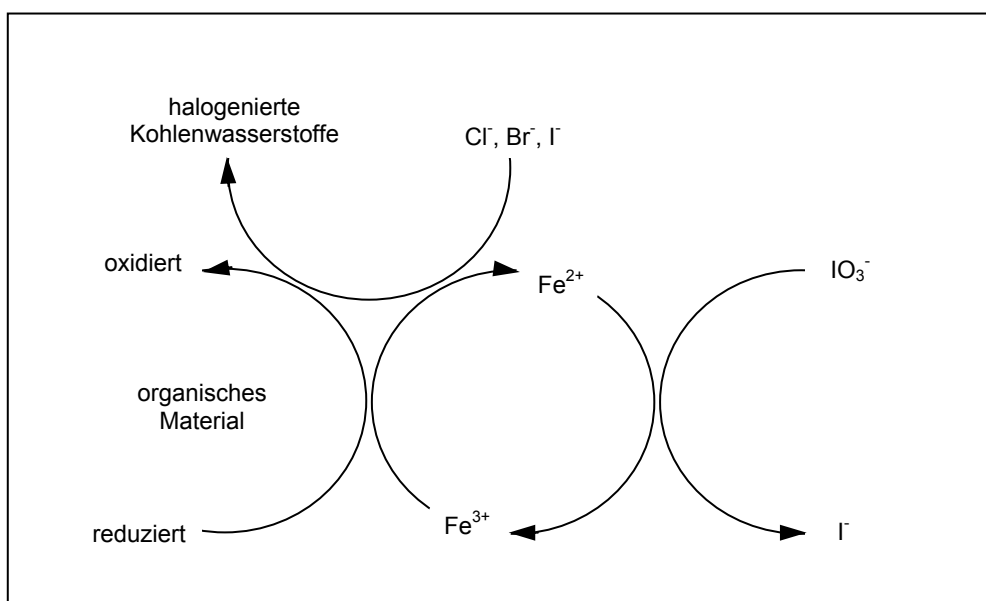


Abb. 6.1.: Reaktionsschema zur abiotischen Bildung halogenerter Kohlenwasserstoffe

➤ **Welche Bedeutung kommt diesen Metallen im Vergleich mit Eisen zu?**

Die Modellversuche zeigen in diesem Fall die nach der Redoxreihe zu erwartenden Ergebnisse. Die Addition von Mangan(III) und (IV) führt zur stärksten Bildung halogenierter Kohlenwasserstoffe, gefolgt von Eisen(III), Kupfer(II) und Quecksilber (II).

Sollen diese Resultate allerdings auf die natürliche abiotische Bildung von Organohalogenverbindungen in Umweltmedien wie Böden oder dem Meer übertragen werden, so müssen immer die natürlichen regionalen Konzentrationen der benötigten Reaktionspartner in Betracht gezogen werden. Obwohl das Mangan im Vergleich zu Eisen eindeutig das stärkere Oxidationsmittel darstellt ist sein Vorkommen in der Natur deutlich geringer. Es ist allerdings durchaus wahrscheinlich, dass die untersuchten Oxidationsmittel in der Umwelt in Kombination miteinander auftreten.

➤ **Kann eine abiotische Bildung leichtflüchtiger Organohalogenverbindungen auch in mineralischen Staubproben nachgewiesen werden?**

Zur Beantwortung dieser Fragestellung stand die Analyse von vierzehn Bodenproben der Insel Lanzarote im Mittelpunkt, die sich ca. 100 km vor dem afrikanischen Festland und daher im Einflussbereich von Staubstürmen der Sahara befindet. Durch eine geochemische Charakterisierung konnte gezeigt werden, dass sie dem Saharastaub vergleichbare mineralogische und chemische Eigenschaften aufweisen.

Die Untersuchungen zur abiotischen Bildung halogenierter Kohlenwasserstoffe haben gezeigt, dass sich entsprechende Verbindungen alleine durch Zugabe von Wasser zur trockenen Probe nachweisen lassen. Durch Addition von Iodid, Chlorid, Bromid, Iodat und/oder Wasserstoffperoxid konnte in verschiedenen Versuchsreihen die Produktion von Methyljodid, Methylchlorid, Methylbromid, Methylenchlorid, Chloroform und Ethyljodid aufgezeigt werden. Das heißt der natürliche Gehalt der Proben an organischen Verbindungen und metallischen Oxidationsmitteln war für die abiotische Entstehung der oben genannten Verbindungen ausreichend.

Es besteht also durchaus die Möglichkeit, dass diese halogenierten Verbindungen an Partikeloberflächen von Aersolen aus der Sahara in der Atmosphäre oder nach deren Deposition im Oberflächenwasser des Atlantiks gebildet werden können. Zieht man in Betracht, dass global jährlich ca. zwei Milliarden Tonnen Staub in die Atmosphäre eingetragen werden, so kann die abiotische Bildung in diesem Zusammenhang eine bisher nicht berücksichtigte Quelle halogener Kohlenwasserstoffe darstellen.

7. Literaturverzeichnis

- ABRAHAMSSON, K., CHOO, K.-S., PEDERSEN, S., JOHANSSON, G., SNOEIJIS, P. (2003): Effects of temperature on the production of hydrogen peroxide and volatile halocarbons by brackishwater algae. – *Phytochemistry*, 64, 725-734
- ADAMS, F.C., HEISTERKAMP, M., CANDELONE, J.-P., LATURNUS, F., VAN DE VELDE, K., BOUTRON, C.F. (1998): Speciation of organometal and organohalogen compounds in relation to global environmental pollution. – *The Analyst*, 123, 767-772
- AIKEN, G.R., MCKNIGHT, D.M., WERSHAW, R.L., MACCARTHY, P. (1985): Humic substances in soil, sediment, and water. – Wiley, New York
- ANDREAE, M.O., ATLAS, E., HARRIS, G.W., HELAS, G., DE KOCK, A., KOPPMANN, R., MAENHAUT, W. MANÖ, S., POLLOCK, W.H., RUDOLPH, J., SCARFFE, D., SCHEBESKE, G., WELLING, M. (1996): Methyl halide emissions from savanna fires in southern Africa. – *J. Geophys. Res.*, 101, 23603-23614
- ANDREAE, M.O., MERLET, P. (2001): Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. – *Global Biogeochemical Cycles*, 15, 955-966
- ARAÑA, V., CARRACEDO, J.C. (1979): Canarian volcanoes III: Lanzarote and Fuerteventura. – Editorial Rueda, Madrid
- ATTIEH, J.M., HANSON, A.D., SAINI, S. (1995): Purification and Characterization of a Novel Methyltransferase Responsible for Biosynthesis of Halomethanes and Methanethiol in *Brassica oleracea*. – *J. Biol. Chem.*, 270, 9250-9257
- ATTIEH, J.M., KLEPPINGER-SPARACE, K.F., NUNES, C., SPARACE, S.A., SAINI, H.S. (2000): Evidence implicating a novel thiol methyltransferase in the detoxification of glucosinolate hydrolysis products in *Brassica oleracea* L. – *Plant Cell Environ.*, 23, 165-174
- BAGNOLD, R.A. (1941): The Physics of Blown Sand and Desert Dunes. – 265 S., Methuen, New York
- BAKER, J.M., REEVES, C.E., PENKETT, S.A., CARDENAS, L.M., NIGHTINGALE, P.D. (1998): An estimate of the global emissions of methyl bromide from automobile exhausts. – *Geophys. Res. Lett.*, 25, 2405-2408
- BAKER, J.M., REEVES, C.E., NIGHTINGALE, P.D., PENKETT, S.A., GIBB, S.W., HATTON, A.D. (1999): Biological production of methyl bromide in the coastal waters of the North Sea and open ocean of the Northeast Atlantic. – *Mar. Chem.*, 64, 267-285
- BAKER, J.M., STURGES, W.T., SUGIER, J., SUNNENBERG, G., LOVETT, A.A., REEVES, C.E., NIGHTINGALE, P.D., PENKETT, S.A. (2001): Emissions of CH₃Br, organochlorines, and organoiodines from temperate Macroalgae. – *Chemosphere – Global Change Sci.*, 3, 93-106
- BAKER, A.R. (2004): Inorganic iodine speciation in tropical Atlantic aerosol. – *Geophys. Res. Lett.*, 31, L23S02, doi:10.1029/2004GL020144

- BEHRENFELD, M. J., BALE, A. J., KOLBER, Z. S., AIKEN, J., FALKOWSKI, P. G. (1995): Confirmation of iron limitation of phytoplankton photosynthesis in the equatorial Pacific Ocean. – *Nature*, 383, 508-511
- BERGAMETTI, G., GOMES, L., COUDE-GAUSSSEN, G., ROGNON, P., LE COUSTOMER, M.-N. (1989): African Dust Observed over Canary Islands: Source-Regions Identification and Transport Pattern for some Summer Situations. – *J. Geophys. Res.*, 94, D12, 14.855-14.864
- BERGER, R.S. (1983): Occurrence of 2,6-dichlorophenol in *Dermacentor albipictus* and *Haemaphysalis leporispalustris* (Acari: Ixodidae). – *J. Med. Entomol.*, 20, 103
- BERNSDORFF, F. (2004): Untersuchungen zur abiotischen Bildung von Acetonitril, Haloacetonitrilen und Trichlornitromethan. – Dipl. Arbeit, Institut für Umweltgeochemie der Universität Heidelberg
- BIAN, H., ZENDER, C.S. (2003): Mineral dust and global tropospheric chemistry: Relative roles of photolysis and heterogeneous uptake. – *J. Geophys. Res.*, 108, D21, 4672
- BRITO, I., CUETO, M., DIAZ-MARRERO, A.R., DARIAS, J., SAN MARTIN, A. (2002): Oxachamigrenes, new halogenated sesquiterpenes from *Laurencia obtuse*. – *J. Nat. Prod.*, 65, 946-948
- BLANCO, A., DE TOMASI, F., FILIPPO, E., MANNO, D., PERRONE, M.R., SERRA, A., TAFURO, A.M., TEPORE, A. (2003): Characterization of African dust over southern Italy. – *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 3, 1-38
- BUMB, R., CRUMMETT, W., CUTIE, S., GLEDHILL, J., HUMMEL, R., KAGEL, R., LAMPARSKI, L., LUOMA, E., MILLER, D., NESTRICK, T., SHADOFF, L., STEHL, R., WOODS, J. (1980): Trace chemistries of fire: a source of chlorinated dioxins. – *Science*, 210, 385-389
- BUSLAEVA, E.Y. (1994): Halogen-substituted hydrocarbons in carbonaceous black shales. – *Geokhimiya*, 1130-1131
- BUTLER, J.H. (1995): Methyl bromide under scrutiny. – *Nature*, 376, 469-470
- CAMPOS, M., NIGHTINGALE, P.D., JICKELLS, T.D. (1996): A comparison of methyl iodide emissions from seawater and wet depositional fluxes of iodine over the southern North Sea. – *Tellus*, 48 B, 106-114
- CAQUINEAU, S., GAUDICHET, A., GOMES, L., LEGRAND, M (2002): Mineralogy of Saharan dust transported over northwestern tropical Atlantic Ocean in relation to source regions. – *J. Geophys. Res.*, 107, D15, 10.1029/2000JD000247
- CARLOS-CUELLAR, S., LI, P., CHRISTENSEN, A.P., KRUEGER, B.J., BURRICHTER, C., GRASSIAN, V.H. (2003): Heterogeneous uptake kinetics of volatile organic compounds on oxide surfaces using a Knudsen cell reactor: Adsorption of acetic acid, formaldehyd, and methanol on α -Fe₂O₃, α -Al₂O₃, and SiO₂. – *J. Phys. Chem. A*, 107, 4250-4261
- CARPENTER, L.J., STURGES, W.T., PENKETT, S.A., LISS, P.S., ALICKE, B., HEBESTREIT, K., PLATT, U. (1999): Short-lived alkyl iodides and bromides at Mace Head, Ireland: links to biogenic sources and halogen oxide production. – *J. Geophys. Res.*, 104D, 1679-1689
- CARROLL, F.I. (2004): Epibatidine structure-activity relationships. – *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 14, 1889-1896

- CHAMEIDES, W.L., DAVIS, D.D. (1980): Iodine - Its possible role in tropospheric photochemistry. - *J. Geophys. Res.*, 85, 7383-7398
- CHEBURKIN, A.K., SHOTYK, W. (1996): An Energy-dispersive Miniprobe Multielement Analyzer (EMMA) for direct analysis of Pb and other trace elements in peats. - *Fresenius J. Anal. Chem.*, 354, 688-691
- CHEPIL, W.S. (1945): Dynamics of wind erosion. - *Soil Sci.*, 60, 305-320; 397-411; 475-480
- CLEMENT, R.E., TOSINE, H.M., ALI, B. (1985): Levels of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in wood burning stoves and fireplaces. - *Chemosphere*, 14, 815-819
- CONNELL HANCOCK, T.L., COSTELLO, A.M., LIDSTROM, M.E., OREMLAND, R.S. (1998): Strain IMB-1, a Novel Bacterium for the Removal of Methyl Bromide in Fumigated Agricultural Soils. - *Appl. Environ. Microbiol.*, 64, 2899-2905
- COULTER, C., HAMILTON, J.T.G., MCROBERTS, W.C., KULAKOV, L., LARKIN, M.J., HARPER, D.B. (1999): Halomethane: Bisulfide/Halide Ion Methyltransferase, an Unusual Corrinoid Enzyme of Environmental Significance Isolated from an Aerobic Methylotroph Using Chloromethane as the Sole Carbon Source. - *Appl. Environ. Microbiol.*, 65, 4301-4312
- D'ALMEIDA, G.A. (1987): Desert aerosol characteristics and effects on climate - In: LEINEN, M, SARNTHEIN, M (Hrsg.), Palaeoclimatology and Palaeometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport. - *NATO ASI Series, C*, 282, 311-338
- DALY, J.W., GARRAFFO, H.M., SPANDE, T.F., DECKER, M.W., SULLIVAN, J.P., WILLIAMS, M. (2000): Alkaloids from frog skin: the discovery of epibatidine and the potential for developing novel non-opioid analgesics. - *Nat. Prod. Rep.*, 17, 131-135
- DE BRUYNE, M., GUERIN, P.M. (1994): Isolation of 2,6-dichlorophenol from the cattle tick *Boophilus microplus*: receptor cell responses but no evidence for a behavioural response. - *J. Insect Physiol.*, 40, 143-154
- DESJARDINS, S., LANDRY, J.A., FARANT, J.P. (1999): Effects of water and pH on the oxidative oligomerization of chloro and methoxyphenol by a montmorillonite clay. - *J. Soil Contamin.*, 8, 175-195
- DIMMER, C.H., SIMMONDS, P.G., NICKLESS, G., BASSFORD, M.R. (2000): Biogenic fluxes of halomethanes from Irish peatland ecosystems. - *Atmos. Environ.*, 35, 321-330
- DING, W., WILLIAMS, D.R., NORTHCOTE, P., SIEGEL, M.M., TSAO, R., ASHCROFT, J., MORTON, G.O., ALLURI, M., ABBANAT, D., MAIESE, W.M. (1994): Pyrroindomycins, novel antibiotics produced by *Streptomyces rugosporus* sp. LL-42D005. I. Isolation and structure determination. - *J. Antibiot.*, 47, 1250-1257
- DORONINA, N.V., SOKOLOV, A.P., TROTSENKO, Y.A. (1996): Isolation and initial characterization of aerobic methylchloride-utilizing bacteria. - *FEMS Microbiol. Lett.*, 142, 179-183
- DORONINA, N.V., TROTSENKO, Y.A. (1997): Isolation and characterization of aerobic degraders of methyl chloride. - *Microbiology*, 66, 57-64

- DUNCAN, S.J., GRÜSCHOW, S., WILLIAMS, D.H., MCNICHOLAS, C., PUREWAL, R., HAJEK, M., GERLITZ, M., MARTIN, S., WRIGLEY, S.K., MOORE, M. (2001): Isolation and structure elucidation of chlorofusin, a novel p53-MDM2 antagonist from a *Fusarium* sp. - *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 554-560
- FAHIMI, I.J., KEPPLER, F., SCHÖLER, H.F. (2003): Formation of chloroacetic acids from soil, humic acid and phenolic moieties. - *Chemosphere*, 52, 513-520
- FALKOVICH, A.H., RUDICH, Y. (2001): Analysis of Semivolatile Organic Compounds in Atmospheric Aerosols by Direct Sample Introduction Thermal Desorption GC/MS. - *Environ. Sci. Technol.*, 35, 2326
- FÉCAN, F., MARTICORENA, B., BERGAMETTI, G. (1999): Parameterization of the increase of the aeolian erosion threshold wind friction due to soil moisture for semi arid areas. - *Annales Geophysicae*, 17, 149-157
- FISCHER, H., NIKITAS, C., PARCHATKA, U., ZENKER, T., HARRIS, G.W., MATUSKA, P., SCHMITT, R., MIHELICIC, D., MUESGEN, P., PAETZ, H.-W., SCHULTZ, M., VOLZ-THOMAS, A. (1998): Trace gas measurements during the Oxidizing Capacity of the Tropospheric Atmosphere campaign 1993 at Izana. - *J. Geophys. Res.*, 103, 13505-13518
- FRANK, H. (1991): Airborne Chlorocarbons, Photooxidants, and Forest Decline. - *Ambio* 20, 13-18
- FRANK, H.; SCHOLL, H.; RENSCHEN, D.; RETHER, B.; LAOUEDJ, A.; NOROKORPI, Y. (1993): Haloacetic Acids, Air Pollutants. - *Environ. Sci. & Pollut. Res.*, 1, 1-11
- FRITSCHKE, W. (1998): Umweltmikrobiologie – Grundlagen und Anwendungen. – Fischer, Stuttgart
- FÚSTER, J.M., FERNÁNDEZ SANTÍN, S., SAGREDO, J. (1968): Geología y Vulcanología de las Islas Canarias. Lanzarote – Inst. „Lucas Mallada“, Madrid
- GAN, J., YATES, S.R., OHR, H., SIMS, J. (1998): Production of methyl bromide by terrestrial higher plants. - *Geophys. Res. Lett.*, 25, 3595-3598
- GAO, Y. (2002): Glycopeptide antibiotics and development of inhibitors to overcome vancomycin resistance. - *Nat. Prod. Rep.*, 19, 100-107
- GAUS, C., BRUNSKILL, G.J., WEBER, R., PÄPKE, O., MÜLLER, J.F. (2001a): Historical PCDD inputs and their source implications from dated sediment cores in Queensland (Australia). - *Environ. Sci. Technol.*, 35, 4597-4603
- GAUS, C., PÄPKE, O., DENNISON, N., HAYNES, D., SHAW, G.R., CONNELL, D.W., MÜLLER, J.F. (2001b): Evidence for the presence of a widespread PCDD source in coastal sediments and soils in Queensland (Australia). - *Chemosphere*, 43, 549-558
- GERRINGA, L.J.A., RIJKENBERG, M.J.A., TIMMERMANS, K.R., BUMA, A.G.J. (2004): The influence of solar ultraviolet radiation on the photochemical production of H₂O₂ in the equatorial Atlantic Ocean. - *J. Sea Res.*, 51, 3-10
- GIESE, B., LATURNUS, F., ADAMS, F.C., WIENCKE, C. (1999): Release of Volatile Iodinated C₁-C₄ Hydrocarbons by Marine Macroalgae from Various Climate Zones. - *Environ. Sci. Technol.*, 33, 2432-2439

- GILLETTE, D.A. (1974): On the production of soil wind erosion aerosols having the potential for long range transport. – *J. Rech. Atmos.*, 8, 735-744
- GOODELL, B., JELLISON, J., LIU, L., DANIEL, G., PASZCZYNSKI, A., FEKETE, F., KRISHNAMURTHY, S., JUN, L., Xu, G. (1997): Low molecular weight chelators and phenolic compounds isolated from wood decay fungi and their role in the fungal biodegradation of wood. – *J. Biotechnol.*, 53, 133-162
- GOSS, K.-U. (1993): Effects of temperature and relative humidity on the sorption of organic vapors on clay minerals. – *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2127-2132
- GOSS, K.-U. (1994): Adsorption of organic vapors on polar mineral surfaces and on a bulk water surface: Development of an empirical predictive model. – *Environ. Sci. Technol.*, 28, 640-645
- GOSS, K.-U. (1996): Adsorption of VOCs from the gas phase to different minerals and a mineral mixture. – *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2135-2142
- GREEN, N.J.L., JONES, J.L., JOHNSTON, A.E., JONES, K.C. (2001): Further evidence for the existence of PCDD/Fs in the environment prior to 1900. – *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1974-1981
- GRIBBLE, G.W. (1996): Naturally occurring organohalogen compounds – A comprehensive survey. – *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.*, 68, 1-498
- GRIBBLE, G.W. (1998): Naturally occurring organohalogen compounds. – *Acc. Chem. Res.*, 31, 141-152
- GRIBBLE, G.W. (2004): Amazing organohalogen compounds. – *Am. Sci.*, 92, 342-349
- GRIBBLE, G.W., BLANK, D.H., JASINSKI, J.P. (1999): Synthesis and identification of two halogenated bipyrrroles present in seabird eggs. – *Chem. Commun.*, 2195-2196
- GRIFFIN, D.W., KELLOGG, C.A., GARRISON, V.H., LISLE, J.T., BORDEN, T.C., SHINN, E.A. (2003): Atmospheric microbiology in the northern Caribbean during African dust events. – *Aerobiologia*, 19, 143-157
- HAIDER, K., MARTIN, J.P. (1975): Decomposition of specifically carbon-14.labeled benzoic and cinnamic acid derivatives in soil. – *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 39, 657-662
- HAIDER, K. (1992): Problems related to the humification processes in soils of temperate climates. – In: STOTZKY, G., BOLLAG, J.-M. (Hrsg.): *Soil biochemistry*, Dekker, New York, 7, 55
- HAMILTON, R.A., ARCHBOLD, J.W. (1945): Meteorology of Nigeria and adjacent territory. – *Q. J. Geol. Soc. London*, 71, 231-265
- HAN, J.-I., SEMRAU, J.D. (2000): Chloromethane stimulates growth of *Methylomicrobium album* BG8 on methanol. – *FEMS Microbiol. Lett.*, 187, 77-81
- HAND, J.L., MAHOWLAD, N.M., CHEN, Y., SIEFERT, R.L., LUO, C., SUBRAMANIAM, A., FUNG, I. (2004): Estimates of atmospheric-processed soluble iron from observations and a global mineral aerosol model: Biogeochemical implications. – *J. Geophys. Res., Atmos.*, 109, D17205
- HARNISCH, J., EISENHAEUER, A. (1998): Natural CF₄ and SF₆ on Earth. – *Geophys. Res. Lett.*, 25, 2401-2404

- HARNISCH, J., FRISCHE, M., BORCHERS, R., EISENHAEUER, A., JORDAN, A. (2000): Natural fluorinated organics in fluorites and rocks. – *Geophys. Res. Lett.*, 27, 1883-1886
- HARPER, D.B., HAMILTON, J.T.K., KENNEDY, J.T., MCNALLY, K.J. (1989): Chloromethane, a Novel Methyl Donor for Biosynthesis of Esters and Anisoles in *Phellinus pomaceus*. – *Appl. Environ. Microbiol.*, 55, 1981-1981
- HARPER, D.B., BUSWELL, J.A., KENNEDY, J.T., HAMILTON, J.T.G. (1990): Chloromethane, Methyl Donor in Veratryl Alcohol Biosynthesis in *Phanerochaete chrysosporium* and Other Lignin-Degrading Fungi. – *Appl. Environ. Microbiol.*, 56, 3450-3457
- HARPER, D.B., MCROBERTS, W.C., KENNEDY, J.T. (1996): Comparison of the efficacies of chloromethane, methionine, and S-adenosylmethionine as methyl precursors in the biosynthesis of veratryl alcohol and related compounds in *Phanerochaete chrysosporium*. – *Appl. Environ. Microbiol.*, 62, 3366-3370
- HARPER, D.B., HARVEY, B.M.R., JEFFERS, M.R., KENNEDY, J.T. (1999): Emissions, biogenesis and metabolic utilization of chloromethane by tubers of the potato (*Solanum tuberosum*). – *New Phytol.* 142, 5-17
- HARPER, D.B., KALIN, R.M., HAMILTON, J.T.G., LAMB, C. (2001): Carbon Isotope Ratios for Chloromethane of Biological Origin: Potential Tool in Determining Biological Emissions. – *Environ. Sci. Technol.*, 35, 3616-3619
- HARPER, D.B., HAMILTON, J.T.G. (2003): The global cycles of the naturally-occurring monohalomethanes. – In: *The Handbook of Environmental Chemistry Vol. 3, Part P*, 17-41
- HARTMANS, S., SCHMUCKLE, A., COOK, A.M., LEISINGER, T. (1986): Methyl chloride: naturally occurring toxicant and C-1 growth substrate. – *J. Gen. Microbiol.*, 132, 1139-1142
- HINES, M.E., CRILL, P.M., VARNER, R.K., TALBOT, R.W., SHORTER, J.H., KOLB, C.E., HARRISS, R.C. (1998): Rapid Consumption of Low Concentrations of Methyl Bromide by Soil Bacteria. – *Appl. Environ. Microbiol.*, 64, 1864-1870
- HJELM, O., BORÉN, H., ÖBERG, G. (1996): Analysis of halogenated organic compounds in coniferous forest soil from a *Lepista nuda* (wood blewitt) fairy ring. – *Chemosphere*, 32, 1719-1728
- HOEKSTRA, E.J., DE LEER, E.W.B., BRINKMANN, U.A.B. (1998): Natural formation of chloroform and brominated trihalomethanes in soil. – *Environ. Sci. Technol.*, 32, 3724-3729
- HOFFMANN, T., O'DOWD, C.D., SEINFELD, J.H. (2001): Iodine oxide homogeneous nucleation: An explanation for coastal new particle production. – *Geophys. Res. Lett.*, 28, 1949-1952
- HOLLEMAN, A.F., WIBERG, E. (1995): *Lehrbuch der anorganischen Chemie* – Walter de Gruyter, Berlin, New York
- HUSAR, R.B., PROSPERO, J.M., STOWE, L.L. (1997): Characterization of tropospheric aerosols over the oceans with the NOAA advanced very high resolution radiometer optical thickness operational product. – *J. Geophys. Res.*, 102, 16889-16909
- ISHIYAMA, D., KANAI, Y., SENDA, H., IWATANI, W., TAKAHASHI, H., KONNO, H., KANAZAWA, S. (2000):

- Novel human topoisomerase I inhibitors, topopyrones A, B, C and D. II. Structure elucidation. – *J. Antibiot.*, 53, 873-878
- ISIDOROV, V.A. (1990): Organic chemistry of the earth's atmosphere. – Springer, Berlin
- ISIDOROV, V.A., ZENKEVICH, I.G., IOFFE, B.V. (1990): Volatile organic compounds in solfataric gases. – *J. Atmos. Chem.*, 10, 329-340
- ISIDOROV, V.A., PRILEPSKY, E.B., POVAROV, V.G. (1993a): Photochemically and optically active components of minerals and gas emissions of mining plants. – *J. Ecol. Chem.*, 2-3, 201-207
- ISIDOROV, V.A., POVAROV, V.G., PRILEPSKY, E.B. (1993b): Geological sources of volatile organic components in regions of seismic and volcanic activity. – *J. Ecol. Chem.*, 1, 19-25
- ITOH, N., TSUJITA, M., ANDO, T., HISATOMI, G., HIGASHI, T. (1997): Formation and emission of monohalomethanes from marine algae. – *Phytochem.*, 45, 67-73
- IVERSEN, J.D., WHITE, B.R. (1982): Saltation threshold on Earth, Mars and Venus. – *Sedimentology*, 29, 111-119
- JACOBSON, M.C., HANSSON, H.C., NOONE, K.J., CHARLSON, R.J. (2000): Organic atmospheric aerosols: Review and state of the science. – *Rev. Geophys.*, 38, 267-294
- JAHN, R., ZAREI, M., STAHR, K. (1987): Formation of Clay Minerals in Soils Developed from Basic Volcanic Rocks under Semiarid Climatic Conditions in Lanzarote, Spain. – *Catena*, 14, 359-368
- JAHN, R. (1988): Böden Lanzarotes: Vorkommen, Genese und Eigenschaften von Böden aus Vulkaniten im semiariden Klima Lanzarotes (Kanarische Inseln). – *Hohenheimer Arbeiten*, Universität Hohenheim
- JANG, M., KAMENS, R.M. (1999): A predictive model for adsorptive gas partitioning of SOCs on fine atmospheric inorganic dust particles. – *Environ. Sci. Technol.*, 33, 1825-1831
- JICKELLS, T.D. (1999): The inputs of dust derived elements to the Sargasso Sea; a synthesis. – *Marine Chemistry*, 68, 5-14.
- JICKELLS, T.D., SPOKES, L.J. (2001): Atmospheric iron inputs to the oceans. – In: The biogeochemistry of iron in seawater; TURNER, D.R., HUNTER, K. (Hrsg.), Wiley, 85-121
- JEFFERS, P.M., WOLFE, N.L., NZENGUNG, V. (1998): Green plants: A terrestrial sink for atmospheric CH₃Br. – *Geophys. Res. Lett.*, 25, 43-46
- JOHANSEN, A.M., SIEFERT, R.L., HOFFMANN, M.R. (2000): Chemical composition of aerosols collected over the tropical North Atlantic Ocean. – *J. Geophys. Res.*, 105, D12, 15.277-15.312
- KEENE, W.C., JACOB, D.J., FAN, S.-M. (1996): New directions: Reactive chlorine: A potential sink for dimethylsulfide and hydrocarbons in the marine boundary layer. – *Atmos. Environ.*, 30, 1-3
- KEENE, W.C., MCCULLOCH, A., GRAEDEL, T.E., LOBERT, J.M., AUCOTT, M.L., GONG, S.L., HARPER, D.B.,

- KLEIMAN, G., MIDGELEY, P., MOORE, R.M., SEUZARET, C., STURGES, W.T., BENKOVITZ, C.M., KOROPALOV, V., BARRIE, L.A., LI, Y.F. (1999): Composite global emissions of reactive chlorine from anthropogenic and natural sources: Reactive chlorine emissions inventory. – *J. Geophys. Res.*, 104, 8429-8440
- KEPPLER, F., EIDEN, R., NIEDAN, V., PRACHT, J., SCHÖLER, H.F. (2000): Halocarbons Produced by Natural Oxidation Processes During Degradation of Organic Matter. - *Nature*, 403, 298-301
- KEPPLER, F., BORCHERS, R., PRACHT, J., RHEINBERGER, S., SCHÖLER, H.F. (2002): Natural Formation of Vinyl Chloride in the Terrestrial Environment. – *Environ. Sci. Technol.*, 36, 2479-2483
- KEPPLER, F., BORCHERS, R., ELSNER, P., FAHIMI, I., PRACHT, J., SCHÖLER, H.F. (2003): Formation of volatile iodinated alkanes in soil: results from laboratory studies. – *Chemosphere*, 52, 477-483
- KEUNING, S., JANSSEN, D.B., WITHOLT, B. (1985): Purification and Characterization of Hydrolytic Haloalkane Dehalogenase from *Xanthobacter autotrophicus* GJ10. – *J. Bacteriol.*, 163, 635-639
- KHALIL, M.A.K., RASMUSSEN, R.A. (1999): Atmospheric methyl chloride. – *Atmos. Environ.*, 33, 1305-1321
- KHALIL, M.A.K., RASMUSSEN, R.A. (2000): Soil-Atmosphere Exchange of Radiatively and Chemically Active Gases. – *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 7, 79-82
- KHAN, T.R., LANGFORD, C.H., SKIPPEN, G.B. (1984): Complexation and reduction as factors in the link between metal ion concentrations and organic matter in the Indian River. – *Org. GeoChem.*, 7, 261-266
- KIM, K.-H., EBINGHAUS, R., SCHROEDER, W.H., BLANCHARD, P., KOCK, H.H., STEFFEN, A., FROUDE, F.A., KIM, M.-Y., HONG, S., KIM, J.-H. (2005): Atmospheric Mercury Concentrations from Several Observatory Sites in the Northern Hemisphere. – *J. Atmos. Chem.*, 50, 1-14
- KING, D.B., SALTZMANN, E.S. (1997): Removal of methyl bromide in coastal seawater: Chemical and biological rates. – *J. Geophys. Res.*, 102, 18715-18723
- KLUG, H. (1968): Morphologische Studien auf den kanarischen Inseln. - Schriften des geographischen Instituts der Universität Kiel 24
- KRIVACSY, Z., GELENCSEK, A., KISS, G., MESZAROS, E., MOLNAR, A., HOFFER, A., MESZAROS, T., SAVARI, Z., TEMESI, D., VARGA, B., BALTENSPERGER, U., NYEKI, S., WEINGARTNER, E. (2001): Study on the Chemical Character of Water Soluble Organic Compounds in Fine Atmospheric Aerosol at the Jungfrauoch. - *J. Atmos. Chem.*, 39, 235-259
- KURYLO, M.J., RODRIGUEZ, J.M. (1999): Short-lived ozone-related compounds – In: ENNIS, C.A. (Hrsg.) – Scientific assessment of ozone depletion. - World Meteorological Organisation, Geneva
- LAKIND, J.S., STONE, A.T. (1989): Reductive dissolution of goethite by phenolic reductants. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 961-971
- LANG, M., SPITELLER, P., HELLWIG, V., STEGLICH, W. (2001): Stephanosporin, a 'traceless' precursor of 2-

- chloro-4-nitrophenol in the gasteromycete *Stephanospora caroticolor*. – *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 1704-1705
- LATURNUS; F., ADAMS, F.C., WIENCKE, C. (1998): Methyl halides from Antarctic macroalgae. – *Geophys. Res. Lett.*, 25, 773-777
- LEE, S.-H., MURPHY, D.M., THOMSON, D.S., MIDDLEBROOK, A.M. (2002): Nitrate and oxidized organic ions in single particle mass spectra during the 1999 Atlanta Supersite Project. – *J. Geophys. Res.*, 107, 10.1029/2000JD000011
- LEE-TAYLOR, J.M., HOLLAND, E.A. (2000): Litter decomposition as a potential natural source of methyl bromide. – *J. Geophys. Res.*, 105, 8857-8864
- LEHMANN, R.G., CHENG, H.H., HARSH, J.B. (1987): Oxidation of phenolic acids by soil iron and manganese oxides. – *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51, 352-356
- LI, P., PERRAU, K.A., COVINGTON, E., SONG, C.H., CARMICHAEL, G.R., GRASSIAN, V.H. (2001): Heterogeneous reactions of volatile organic compounds on oxide particles of the most abundant crustal elements: Surface reactions of acetaldehyde, acetone, and propionaldehyde on SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, and CaO. – *J. Geophys. Res.*, 106, 5517-5529
- LOBERT, J.M., KEENE, W.C., LOGAN, J.A., YEVICH, R. (1999): Global chlorine emissions from biomass burning: reactive chlorine emissions inventory. – *J. Geophys. Res.*, 104, 8373-8389
- LOVELOCK, J.E., MAGGS, R.J., WADE, R.J. (1973): Halogenated hydrocarbons in and over the Atlantic. – *Nature*, 241, 194-197
- LOVLEY, D.R. (1991): Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) Reduction. – *Microbiol. Rev.*, 55, 259-287
- MANLEY, S.L., DASTOOR, M.N. (1987): Methyl halide (CH₃X) production from the Giant Kelp, *Macrocystis*, and estimates of global CH₃X production by kelp. – *Limnol Oceanogr*, 32, 709-715
- MANLEY, S.L., GOODWIN, K., NORTH, W.J. (1992): Laboratory production of bromoform, methylene bromide, and methyl iodide by macroalgae and distribution in nearshore southern California waters. – *Limnol. Oceanogr.*, 37, 1652-1659.
- MANLEY, S.L., DE LA CUESTA, J.L. (1997): Methyl iodide production from marine phytoplankton Cultures. – *Limnol. Oceanogr.*, 42, 142 – 147
- MARSCHNER, H. (1986): The mineral nutrition of higher plants. – Academic Press, London
- MARSHALL, J.K. (1971): Drag measurements in roughness arrays of varying density and distribution. – *Agric. Meteorol.*, 8, 269-292
- MARTICORENA, B., BERGAMETTI, G. (1995): Modeling the atmospheric dust cycle: 1. Design of a soil-derived dust emission scheme. – *J. Geophys. Res.*, 100, D8, 16415-16430
- MARTIN, J.P., HAIDER, K., LINHARES, L.F. (1979): Decomposition and stabilisation of ring-14 C-labeled catechol in soil. – *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43, 100-104

- MASSLING, A., WIEDENSOLHLER, A., BUSCH, B., NEUSÜSS, C., QUINN, P., BATES, T., COVERT, D. (2003): Hygroscopic properties of different aerosol types over the Atlantic and Indian Oceans. – *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 3, 135-185
- MAZELLIER, P., BOLTE, M. (1997): Iron(III) promoted degradation of 2,6-dimethylphenol in aqueous solution. – *Chemosphere*, 35, 2181-2192
- MCANULLA, C., MCDONALD, I.R., MURRELL, J.C. (2001): Methyl chloride utilising bacteria are ubiquitous in the natural environment. – *FEMS Microbiol. Lett.*, 201, 151-155
- MCCULLOCH, A., AUCOTT, M.L., BENKOVITZ, C.M., GRAEDEL, T.E., KLEIMAN, G., MIDGELEY, P.M., LI, Y.F. (1999): Industrial emissions of trichloroethene, tetrachloroethene, and dichloromethane: Reactive Chlorine Emissions Inventory. – *J. Geophys. Res.*, 104, 8417-8428
- MCDONALD, I.R., DORONINA, N.V., TROTSSENKO, Y.A., MCANULLA, C., MURRELL, J.C. (2001): *Hyphomicrobium chloromethanicum* sp. nov. and *Methylobacterium chloromethanicum* sp. nov., chloromethane-utilizing bacteria isolated from a polluted environment. – *Int. J. Syst. Evol. Micr.*, 51, 119-122
- MENTASTI, E., PELIZETTI, E., SAINI, G. (1973): Reactions between Iron (III) and Catechol (o-Dihydroxybenzene). Part II. Equilibria and Kinetics of the Redox Reaction in Aqueous Acid Solution. – *J. Chem. Soc.*, 2609-2614.
- MIDDLEBROOK, A.M., MURPHY, D.M., THOMSON, D.S. (1998): Observations of organic material in individual marine particles at Cape Grim during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1). – *J. Geophys. Res., Atmos.*, 103, 16475-16483
- MIDDLETON, N.J., GOUDIE, A.S. (2001): Saharan dust: Sources and trajectories. – *Trans. Inst. Br. Geogr.*, 26, 165-181
- MILLER, M. (1996): Methyl bromide and the environment, In: BELL, C.H., PRICE, M., CHAKRABARTI, B. (Hrsg.): The methyl bromide Issue – Wiley & Sons, Chichester, 91-148
- MITCHELL-THOME, R.C. (1976): Geology of the Middle Atlantic Islands. – Beiträge zur regionalen Geologie der Erde, Band 10, BENDER, F., JACOBSHAGEN, V., LÜTTIG, G. (Hrsg.), Gebrüder Bornträger, Berlin, Stuttgart
- MOLINA, M.J., ROWLAND, F.S. (1974): Stratospheric sink for chlorofluoromethanes - Chlorine atom catalysed destruction of ozone. – *Nature*, 249, 810-812
- MONDE, K., SATOH, H., NAKAMURA, M., TAMURA, M., TAKASUGI, M. (1998): Organochlorine compounds from a terrestrial higher plant : structures and origin of chlorinated orcinol derivatives from diseased bulbs of *Lilium maximowiczii*. – *J. Nat. Prod.*, 61, 913-921
- MOORE, R.M., ZAFIRIOU, O.C. (1994): Photochemical production of methyl iodide in seawater. – *J. Geophys. Res.*, 99, 16415-16420
- MOORE, R.M., GROSZKO, W., NIVEN, S.J. (1996): Ocean-atmosphere exchange of methyl chloride: Results from NW Atlantic and Pacific Ocean studies. – *J. Geophys. Res.*, 101, 28529-28538

- MÜLLER, G., GASTNER, M. (1971): The "Karbonat-Bombe," a simple device for the determination of the carbonate content in sediments, soils, and other materials. - *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 10, 466-469
- MURPHY, D.M., THOMSON, D.S. (1997): Chemical composition of single aerosol particles at Idaho Hill: Negative ion measurements. - *J. Geophys. Res., Atmos.*, 102, 6353-6368
- NABETA; K., ICHIHARA, A., SAKAMURA, S. (1975): Biosynthesis of Epoxidon and Related Compounds by *Phyllosticta* sp. - *Agric. Biol. Chem.*, 39, 409-412
- NAUMER, H., HELLER, W. (1990): *Untersuchungsmethoden in der Chemie* - Thieme Verlag, Stuttgart
- NESTRICK, T.J., LAMPARSKI, L.L. (1982): Isomer-specific determination of chlorinated dioxins for assessment of formation and potential environment emission from wood combustion. - *Anal. Chem.*, 54, 2292-2299
- NICOLAOU, K.C., BODDY, C.N.C., BRÄSE, S., WINSSINGER, N. (1999): Chemistry, biology, and medicine of the glycopeptide antibiotics. - *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, 2096-2152
- NIGHTINGALE, P.D., MALIN, G., LISS, P.S. (1995): Production of chloroform and other low molecular weight halocarbons by some species of macroalgae. - *Limnol. Oceanogr.*, 40, 680-689
- NORVAL, R.A.I., SONENSHINE, D.E., ALLAN, S.A., BURRIDGE, M.J. (1996): Efficacy of pheromoneacaricide-impregnated tail-tag decoys for controlling the bont tick, *Amblyomma hebraeum* (Acari: Ixodidae), on cattle in Zimbabwe. - *Exp. Appl. Acarol.*, 13, 295-301
- O'DOWD, C.D., AALTO, P., HAMERI, K., KULMALA, M., HOFFMANN, T. (2002a): Aerosol formation: Atmospheric particles from organic vapours. - *Nature*, 416, 497-498
- O'DOWD, C.D., JIMENEZ, J.L., BAHREINI, R., FLAGAN, R.C., SEINFELD, J.H., HAMERI, K., PIRJOLA, L., KULMALA, M., JENNINGS, S.T., HOFFMANN, T. (2002b): Marine aerosol formation from biogenic iodine emissions. - *Nature*, 417, 632-636
- OLIVER, J.E., FAIRBRIDGE, R.W. (1987): *The Encyclopedia of Climatology* - Van Nostrand Reinhold, Hoboken, N.J.
- OREMLAND, R.S., MILLER, L.G., CULBERTSON, C.W., CONNELL, T.L., JAHNKE, L. (1994): Degradation of Methyl Bromide by Methanotrophic Bacteria in Cell Suspensions and Soil. - *Appl. Environ. Microbiol.*, 60, 3640-3646
- PRANGE, J.A., GAUS, C., PÄPKE, O., MÜLLER, J.F. (2002): Investigations into the PCDD contamination of topsoil, river sediments, and kaolinite clay in Queensland, Australia. - *Chemosphere*, 46, 1335-1342
- PROSPERO, J.M. (1990): Mineral-aerosol transport to the north Atlantic and north Pacific: The impact of African and Asian sources. - In: *The Long-Range Atmospheric Transport of Natural and Contaminant Substances*, KNAP, A.H. (Hrsg.), 59-86, Springer, New York

- PROSPERO, J.M., SCHMITT, R., CUEVAS, E., SAVOIE, D.L., GRAUSTEIN, W.C., TUREKIAN, K.K., VOLZ-THOMAS, A., DIAZ, A., OLTMANS, S.J., LEVY II, H. (1995): Temporal variability of summer-time ozone and aerosols in the free troposphere over the eastern North Atlantic. – *Geophys. Res. Lett.*, 22, 2925-2928
- PYE, K. (1987): *Aeolian Dust and Dust Deposits*. – Elsevier, New York
- RÄDLINGER, G., HEUMANN, K.G. (1997): K. G.: Determination of Halogen Species of Humic Substances using HPLC/ICP-MS Coupling. – *Fresenius J. Anal. Chem.*, 359, 430-433
- RÄDLINGER, G., HEUMANN, K.G. (2000): Transformation of Iodide in Natural and Wastewater Systems by Fixation on Humic Substances. – *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3932-3936
- RAES, F., VAN DINGENEN, R., CUEVAS, E., VAN VELTHOFEN, P.F.J., PROSPERO, J.M. (1997): Observations of aerosols in the free troposphere and marine boundary layer of the subtropical northeast Atlantic: discussion of processes determining their size distribution. – *J. Geophys. Res.*, 102, 21315-21328
- RAPPE, C. (1996): Sources and environmental concentrations of dioxins and related compounds. – *Pure Appl. Chem.*, 68, 1781-1789
- RASCHE, M.E., HICKS, R.E., HYMAN, M.R., ARP, D.J. (1990): Oxidation of Monohalogenated Ethanes and n-Chlorinated Alkanes by Whole Cells of *Nitrosomonas europaea*. – *J. Bacteriol.*, 172, 5368-5373
- RASMUSSEN, R.A., KHALIL, M.A.K., DALLUGE, R.W., PENKETT, S.A., JONES, B. (1982): Carbonyl sulfide and carbon disulfide from the eruptions of Mount St. Helens. – *Science*, 215, 665-667
- REDEKER, K.R., WANG, N.-Y., LOW, J.C., MCMILLAN, A., TYLER, S.C., CICERONE, R.J. (2000): Emissions of Methyl Halides and Methane from Rice Paddies. – *Science*, 290, 966-969
- REDEKER, K.R., CICERONE, R.J. (2004): Environmental controls over methyl halide emissions from rice paddies. – *Global Biogeochem. Cycles*, 18, GB1027/1-GB1027/20
- REINHARDT, T.E., WARD, D.E. (1995): Factors affecting methyl chloride emissions from forest biomass combustion. – *Environ. Sci. Technol.*, 89, 825-832
- RHEW, R.C., MILLER, B.R., WEISS, R.F. (2000): Natural methyl bromide and methyl chloride emissions from coastal salt marshes. – *Nature*, 403, 292-295
- ROEHL, C.M., BURKHOLDER, J.B., MOORTGART, G.K., RAVISHANKARA, A.R., CRUTZEN, P.J. (1997): The temperature dependence of the UV absorption cross sections and the atmospheric implications of several alkyl iodides. – *J. Geophys. Res.*, 102, 12819-12829
- ROTHER, P. (1996): *Kanarische Inseln – Sammlung Geologischer Führer, Band 81*, Gebrüder Borntraeger, Stuttgart
- RUDOLPH, J., KHEDIM, A., KOPPMANN, R., BONSANG, B. (1995): Field study of the emissions of methyl chloride and other halocarbons from biomass burning in Western Africa. – *J. Atmos. Chem.*, 22, 67-80
- RÜGNER, O. (2000): *Tonmineral-Neubildung und Paläosalinität im Unteren Muschelkalk des südlichen Germanischen Beckens – Universität Heidelberg, Dissertation*

- SAEMUNSDOTTIR, S., MATRAI, P.A. (1998): Biological production of methyl bromide by cultures of marine phytoplankton. – *Limnol. Oceanogr.*, 43, 81–87
- SAINI, H.S., ATTIEH, J.M., HASON, A.D. (1995): Biosynthesis of halomethanes and methanethiol by higher plants via a novel methyltransferase reaction. – *Plant Cell Environ.* 18, 1027-1033.
- SAWADA, T., AONO, M., ASAKAWA, A., ITO, A., AWANO, K. (2000): Structure determination and total synthesis of a novel antibacterial substance, AB0022A, produced by a cellular slime mold. – *J. Antibiot.*, 53, 873-878
- SCARRATT, M.G., MOORE, R.M. (1996): Production of methyl chloride and methyl bromide in laboratory cultures of marine phytoplankton. – *Marine Chemistry*, 54, 263-272
- SCARRATT, M.G., MOORE, R.M. (1999): Production of chlorinated hydrocarbons and methyl iodide by the red microalga, *Porphyridium purpureum*.. – *Limnol. Oceanogr.*, 44, 703-707
- SCHALL, C., LATURNUS, F., HEUMANN, K.G. (1994): Biogenic volatile organoiodine and organobromine compounds released from polar macroalgae. – *Chemosphere*, 28, 1315-1324
- SCHEFFER, F., SCHACHTSCHABEL, P. (2002): Lehrbuch der Bodenkunde – Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart
- SCHLICHTING (1936): Experimentelle Untersuchungen zum Rauigkeitsproblem. – *Ingr. Arch.*, 7, 1-34
- SCHMINCKE, H.-U. (1976): Geology of the Canary Islands - In: KUKEL (Hrsg.) Biogeography and ecology of the Canary Islands. Junk, The Hague
- SCHNITZER, M., KHAN, S.U. (1978): Soil organic matter – Elsevier, Amsterdam, New York
- SCHULTEN, H.R., SCHNITZER, M. (1997): Chemical model structures for soil organic matter and soils. – *Soil Sci.*, 162, 115-130
- SCHÜTZ, L., JAENICKE, R., PIETRECK, H. (1981): Saharan dust transport over the North Atlantic Ocean. – *Spec. Pap. Geol. Soc. Am.*, 186, 87–100
- SCHWANDNER, F.M., SEWARD, T.M., GIZE, A.P., HALL, P.A., DIETRICH, V.J. (2004): Diffuse emission of organic trace gases from the flank and crater of a quiescent active volcano (Vulcano, Aeolian Islands, Italy). – *J. Geophys. Res.*, 109, D04301/1-D04301/20
- SCHWEDT, G. (1995): Analytische Chemie. Grundlagen, Methoden und Praxis - G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York
- SCHWEHR, K.A., SANTSCHI, P.H. (2003): A sensitive determination of iodine species, including organoiodine, for freshwater and seawater samples using high performance liquid chromatography and spectrometric detection. – *Analytica Chimica Acta*, 482, 59-71(13)
- SHAO, Y., RAUPACH, M.R., FINDLATER, P.A. (1993): Effect of saltation bombardment on the entrainment of dust by wind. – *J. Geophys. Res.*, 98, 12719-12726
- SHEFFIELD, A. (1985): Sources and releases of PCDDs and PCDFs to the Canadian environment. –

Chemosphere, 14, 811-814

- SHORTER, J.H., KOLB, C.E., CRILL, P.M., KERWIN, R.A., TALBOT, R.W., HINES, M.E., HARRISS, R.C. (1995): Rapid degradation of atmospheric methyl bromide in soils. – *Nature*, 377, 717-719
- SILK, P.J., AUBRY, C., LONERGAN, G.C., MACAULY, J.B. (2001): Chlorometabolite production by the ecologically important white rot fungus *Bjerkandera adusta*. – *Chemosphere*, 44, 1603-1616
- SOLOMON, S., GARCIA, R.R., RAVISHANKARA, A.A. (1994): On the role of iodine in ozone depletion. – *J. Geophys. Res.*, 99, 20491-20500
- SOUTO, M.L., MANRIQUEZ, C.P., NORTE, M., FERNANDEZ, J.J. (2002): Novel marine polyethers – *Tetrahedron*, 58, 8119-8125
- SPANDE, T.F., GARRAFFO, H.M., EDWARDS, M.W., YEH, H.J.C., PANNELL, L., DALY, J.W. (1992): Epibatidine: a novel (chloropyridyl)azabicycloheptane with potent analgesic activity from an Ecuadoran poison frog. – *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 3475-3478
- SPINNLER, H.-E., DE JONG, E., MAUVAIS, G., SEMON, E., LE QUERE, J.-L. (1994): Production of halogenated compounds by *Bjerkandera adusta*. – *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 42, 212-221
- STIRLING, D.I., DALTON, A. (1979): The fortuitous oxidation and cometabolism of various carbon compounds by whole-cell suspensions of *Methylococcus capsulatus* (Bath). – *FEMS Microbiol. Lett.*, 5, 315-318.
- STUUT, J.-B., ZABEL, M., RATMEYER, V., HELMKE, P., SCHEFUSS, E. (2005): Provenance of present-day eolian dust collected off NW Africa. – *J. Geophys. Res.*, 110, D04202
- SWAP, R., ULANSKI, S., COBBETT, M., GARSTANG, M. (1996): Temporal and spatial characteristics of Saharan dust outbreaks. – *J. Geophys. Res.*, 101, 4205-4220
- TAIT, V.K., MOORE, R.M., TOKARCZYK, R. (1994): Measurements of methyl chloride in the northwest Atlantic. – *J. Geophys. Res.*, 99, 7821-7834
- TRAUNECKER, J., PREUSS, A., DIECKERT, G. (1991): Isolation and characterization of a methyl chloride utilizing, strictly anaerobic bacterium. – *Arch. Microbiol.*, 156, 416-421
- USHER, C.R., MICHEL, A.E., GRASSIAN, V.H. (2003): Reactions on Mineral Dust. – *Chem. Rev.*, 103, 4883-4939
- VANNELLI, T., STUDER, A., KERTESZ, M., LEISINGER, T. (1998): Chloromethane metabolism by *Methylobacterium* sp. strain CM4. – *Appl. Environ. Microbiol.*, 64, 1933-1936
- VARNER, R.K., CRILL, P.M., TALBOT, R.W. (1999): Wetlands: A potentially significant source of atmospheric methyl bromide and methyl chloride. – *Geophys. Res. Lett.*, 26, 2433-2436
- VARNS, J.L. (1982): The release of methyl chloride from potato tubers. – *Am. Potato J.*, 59, 593-604
- VERHAGEN, F.J.M., VAN ASSEMA, F.B.J., BOEKEMA, B.K.H.L., SWARTS, H.J., WIJNBERG, J.B.P.A., FIELD, J.A.

- (1998): Dynamics of organohalogen production by the ecologically important fungus *Hypholoma fasciculare*. - *FEMS Microbiol. Lett.*, 158, 167-178
- WAID, J.S. (1975): Hydroxamic acids in soil systems – In: PAUL, E.A., MCLAREN, AD (Hrsg.): Soil biochemistry. – Dekker, New York, 4, 65-101
- WATLING, R., HARPER, D.B. (1998): Chloromethane production by wood-rotting fungi and an estimate of the global flux to the atmosphere. - *Mycological Res.*, 102, 769-787
- WEBER; E., WEBER, R. (Hrsg.) (1992): Buch der Umweltanalytik. Methodik und Applikationen in der Kapillargaschromatographie. Band 4. Hewlett-Packard. GIT-Verlag, Darmstadt
- WEISS, D., CHEBURKIN, A.K., SHOTYK, W., GLOORC, M. (1998): Determination of Pb in the ash fraction of plants and peats using the Energy-dispersive Miniprobe Multielement Analyser (EMMA). - *The Analyst*, 123, 2097–2102.
- WHITE, B.R. (1979): Soil transported by winds on Mars. – *J. Geophys. Res.*, 84, 4643-4651
- WHITE, R.H. (1982): Analysis of dimethyl sulfonium compounds in marine algae. - *J Mar. Res.*, 40, 529-536
- WHITEHEAD, D.C., DIBB, H., HARTLEY, R.D. (1983): Bound phenolic compounds in water extracts of soils, plant roots, and leaf litter. - *Soil Biol. Biochem.*, 15, 133–136
- WILLIAMS, J., WANG, N.-Y., CICERONE, R.J., YAGI, K., KURIHARA; M., TERADA, F. (1999): Atmospheric Methyl Halides and Dimethyl Sulfide from Cattle. - *Global Biogeochemical Cycles*, 13, 485-492
- WILLIAMSON, D., JACKSON, M., BANERJEE, S.K., PETIT-MAIRE, N. (2004): The magnetism of a glacial aeolianite sequence from Lanzarote (Canary Islands): coupling between luvic calcisol formation and Saharan dust trapping processes during wet deposition events off northwestern Sahara. – *Geophys. J. Int.*, 157, 1090-1104
- WINGENTER, O.W., HAASE, K.B., STRUTTON, P., FRIEDERICH, G., MEINARDI, S., BLAKE, D.R., ROWLAND, F.S. (2004): Changing concentrations of CO, CH₄, C₅H₈, CH₃Br, CH₃I, and dimethyl sulfide during the Southern Ocean Iron Enrichment Experiments. – *PNAS*, 101, 8537-8541
- XU, J., JORDAN, R.B. (1988a): Equilibrium and kinetic studies of the complexing of iron(III) by 1,2-dihydroxybenzene derivatives. – *Inorg. Chem.*, 27, 1502-1507
- XU, J., JORDAN, R.B. (1988b): Kinetics and mechanism of the oxidation of 2,3-dihydroxybenzoic acid by iron(III). – *Inorg. Chem.*, 27, 4563-4566
- YOKOUCHI, Y., NOJIRI, Y., BARRIE, L.A., TOOM_SAUNTRY, D., FUJINUMA, Y. (2001): Atmospheric methyl iodide: High correlation with surface seawater temperature and its implications on the sea-to-air flux. – *J. Geophys. Res.*, 106, 12661-12668
- YOKOUCHI, Y., IKEDA, M., INUZUKA, Y., YUKAWA, T. (2002): Strong emission of methyl chloride from tropical plants. – *Nature*, 416. 163-165
- YUNKER, C.E., PETER, T., NORVAL, R.A.I., SONNENSHINE, D.E., BURRIDGE, M.J., BUTLER, J.F. (1992):

Olfactory responses of adult *Amblyomma hebraeum* and *A. variegatum* (Acari: Ixodidae) to attractant chemicals in laboratory tests. – *Exp. Appl. Acarol.*, 20, 31-46

YVON-LEWIS, S.A., BUTLER, J.H. (1997): The potential effect of oceanic biological degradation on the lifetime of atmospheric CH₃Br. – *Geophys. Res. Lett.*, 24, 1227-1230

ZAFIRIOU, O.C. (1974): Photochemistry of halogens in the marine atmosphere. – *J. Geophys. Res.*, 79, 2730-2732

ZAFIRIOU, O.C. (1975): Reaction of methyl halides with seawater and marine aerosols. – *J. Mar. Res.*, 33: 75-81

ZAREI, M., STAHR, K. (1989): Ein Verwitterungsexperiment zur Verwitterung und Mineralneubildung in basischen Vulkaniten Lanzarotes. – *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.*, 59/II, 1209-1212

ZIMMERMANN, J., POPPE, D. (1996): A supplement for the RADM2 chemical mechanism: The photooxidation of isoprene. – *Atmos. Environ.*, 30, 1255-1269

ZÖLLER, L. VON SUCHODOLETZ, H., KÜSTER, N. (2003): Geoarchaeological and Chronometrical Evidence of Early Human Occupation on Lanzarote (Canary Islands). – *Quat. Science Rev.* 22, 1299-1307

Internet-Ressourcen:

<http://chemfinder.cambridgesoft.com>

<http://www.atsdr.cdc.gov>

<http://www.bodengutachten.net>

<http://www.epa.gov>

<http://www.ivv.fraunhofer.de>

<http://www.jstechnicalservices.com>

<http://www.leco.de>

<http://www.life.uiuc.edu>

<http://www.monashscientific.com.au>

<http://www.nasa.gov>

<http://www.restekgmbh.de>

<http://www.sge.com>

<http://www.shimadzu.de>

<http://www.siint.com>

<http://www.terramare.de>

<http://www.uni-mainz.de/FB/Chemie/AK-Heumann>

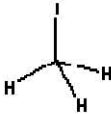

<http://www.varianinc.com>

<http://www.vwkweb.nl>

Anhangsverzeichnis

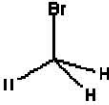
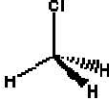
8.	Anhang	A 1
8.1.	Chemische und physikalische Eigenschaften der Reaktionsprodukte	A 3
8.2.	Datengrundlage und verwendete Analysengeräte	A 9
8.2.1.	Ergebnisse der gaschromatographischen Untersuchungen	A 11
8.2.2.	Siebkurven der Proben Lanzarote 1 bis 14	A 24
8.2.3.	Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie	A 33
8.2.4.	Kohlenstoffgehalte der Proben und der Probenextrakte	A 41
8.2.5.	Die elementare Zusammensetzung der Proben	A 47
8.2.6.	Anionen der Probenextrakte	A 53

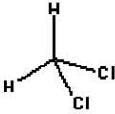
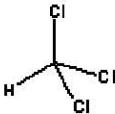
8.1. Chemische und physikalische Eigenschaften der Reaktionsprodukte

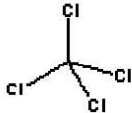
	Methyliodid, CH ₃ I	Ethyliodid, C ₂ H ₅ I
Struktur		
Molekulargewicht	141,94 g/Mol	155,97 g/Mol
Schmelzpunkt	-66,45°C	-108°C
Siedepunkt	43°C	72°C
Dichte	2,28 g/cm ³	1,9358 g/cm ³
Wasserlöslichkeit	14 g/L bei 20°C	4g/L bei 20°C
Löslichkeit in anderen Flüssigkeiten	sehr löslich in Aceton, Ethanol, Benzol, Diethylether und Tetrachlormethan	n.v.
Dampfdichte	4,9 kg/m ³	5,4 kg/m ³
Dampfdruck	400 mm Hg oder 53 kPa bei 25°C	18,3 kPa bei 25°C
Eigenschaften bei Raumtemperatur	farblose, nicht entzündbare Flüssigkeit mit stechendem Geruch, die sich bei Lichtkontakt braun färbt	farblose Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch; Färbt sich bei Lichtkontakt dunkel; leicht entzündlich
Anwendung	Zwischenprodukt in der Pharmaindustrie und bei der Herstellung von Pestiziden; Methylierungsprozesse; Mikroskopie	kleine Mengen in Labors
Vorkommen in der Umwelt	natürliche Vorkommen in Ozeanen, weiterhin anthropogener Eintrag in die Umwelt	n.v.
Gefährdungspotenzial	kurzfristiger Kontakt kann zu Irritationen der Lunge, der Augen und der Haut führen, weiterhin u.a. zu Übelkeit, Schwindelgefühlen und Koordinationsstörungen; regelmäßige Aufnahme kann zu einer Schädigung der Nieren oder des zentralen Nervensystems führen	Inhalation führt zu Husten, Schwindelgefühl, Kurzatmigkeit bis hin zur Bewußtlosigkeit und Schmerzen in den Extremitäten; Hautirritationen durch Kontakt; bei Verschlucken Magenkrämpfe

Quellen: <http://www.epa.gov>; <http://www.atsdr.cdc.gov>; <http://chemfinder.cambridgesoft.com>

n.v. = nicht verfügbar

	Methylbromid, CH ₃ Br	Methylchlorid, CH ₃ Cl
Struktur		
Molekulargewicht	94,94 g/Mol	50,49 g/Mol
Schmelzpunkt	-93,7°C	-97,1°C
Siedepunkt	3,56°C	-24,2°C
Dichte	1,732 g/cm ³	0,991 g/cm ³
Wasserlöslichkeit	1,522 g/100 mL bei 25°C	0,5325 g/100 mL bei 25°C
Löslichkeit in anderen Flüssigkeiten	mischbar mit Ethanol, Ether und Ketonen	n.v.
Dampfdichte	3,36 kg/m ³	1,784 kg/m ³
Dampfdruck	1620 mm Hg bei 25°C	4300 mm Hg bei 25°C
Eigenschaften bei Raumtemperatur	farbloses Gas mit süßlichem chloroformähnlichem Geruch bei hohen Konzentrationen	farbloses Gas mit einem leicht süßlichen Geruch, selbst in gefährlichen Konzentrationen nicht auffällig
Anwendung	Pestizid	Pestizid, Herbizid, Betäubungsmittel, Treibgas, Schaumbildner, chemische Industrie
Vorkommen in der Umwelt	n.v.	natürliche Vorkommen in Ozeanen, Vulkanausbrüche, Verbrennungsprozesse, anthropogener Eintrag
Gefährdungspotenzial	Inhalation führt zu Schädigung der Lunge, Beeinträchtigung des zentralen Nervensystems und den Nieren	Inhalation führt zu Schädigung des zentralen Nervensystems, des Herzens, der Leber und der Nieren

	Dichlormethan, CH ₂ Cl ₂	Trichlormethan, CHCl ₃
Struktur		
Molekulargewicht	84,93 g/Mol	119,4 g/mol
Schmelzpunkt	-96,7°C	-64°C
Siedepunkt	39,8°C	62°C
Dichte	13,26 g/cm ³	1,48 g/cm ³
Wasserlöslichkeit	1,32 g/100 mL bei 25°C	8 g/L bei 20°C
Löslichkeit in anderen Flüssigkeiten	löslich in Alkohol, Ether, Aceton, Chloroform und Tetrachlormethan	n.v.
Dampfdichte	2,93 kg/m ³	4,12 kg/m ³
Dampfdruck	350 mm Hg bei 25°C	21,2 kPa bei 20°C
Eigenschaften bei Raumtemperatur	farblose Flüssigkeit mit chloroformähnlichem Geruch	farblose Flüssigkeit mit angenehmem Geruch, nur bei sehr hohen Temperaturen brennbar
Anwendung	Lösungsmittel, Pharmaindustrie, Treibmittel	ehemals Narkosemittel, jetzt Synthese anderer Chemikalien
Vorkommen in der Umwelt	n.v.	Evaporation aus anthropogenen Quellen, langsamer Abbau in der Luft, in Wasser gelöst, lange Verweildauer in Grundwasser
Gefährdungspotenzial	Inhalation von extrem hohen Dosen kann tödlich sein, Schädigung des zentralen Nervensystems, Irritation von Hals und Nase	Schwindelgefühl, Müdigkeit, Kopfschmerzen bei Inhalation; Leber- und Nierenschäden bei Aufnahme von hohen Konzentrationen; Hautirritationen

Tetrachlormethan, CCl₄	
Struktur	
Molekulargewicht	153,8 g/mol
Schmelzpunkt	-23°C
Siedepunkt	76,5°C
Dichte	1,59 g/cm ³
Wasserlöslichkeit	schlecht, 1 g/L bei 20°C
Löslichkeit in anderen Flüssigkeiten	n.v.
Dampfdichte	5,3 kg/m ³
Dampfdruck	12,2 kPa bei 20°C
Eigenschaften bei Raumtemperatur	klare Flüssigkeit mit süßlichem Geruch, schwer brennbar
Anwendung	ehemals Herstellung von Kühl- und Treibmitteln, industrielle Reinigungsmittel, Fleckentferner, Feuerlöscher, Pestizid
Vorkommen in der Umwelt	keine natürlichen Vorkommen, anthropogener Eintrag in die Umwelt, Abbau erst nach mehreren Jahren, kleine Mengen in Wasser gelöst, meist aber gasförmig
Gefährdungspotenzial	Ozonabbau; Schwindelgefühl, Kopfschmerzen, Übelkeit bei Inhalation; Rötungen der Augen und Haut bei Kontakt, Magenkrämpfe bei Verschlucken

Tab. 8.1. : Chemische und physikalische Eigenschaften der Reaktionsprodukte

8.2. Datengrundlage und verwendete Analysengeräte

8.2.1. Ergebnisse der gaschromatographischen Untersuchungen

Gaschromatographie mit Elektroneneinfang-Detektor



Abb. 8.1. : GC-ECD mit Kombi PAL Autosampler

Gaschromatograph:	Fison HRGC 8265
Injektor:	150°C, Split/Splitlos im Split-Betrieb, 1:10; 1 ml
Säule:	SGE
Typ:	Bonded Phase
Material:	Quarzglas
Phase:	BP 624 (mäßig polar)
ID:	0,53 mm
OD:	0,68 mm
Filmdicke:	3,0µ
Länge:	50 m
Temperaturbereich:	0°C – 240°C
Trägergas:	Stickstoff, 30 kPa
Detektor:	ECD, Carlo Erba HT 25
Radioisotop:	Nickel 63
Strahlungsart:	β-Strahler (66KeV)
Vol. d. Ionisationszelle:	400 µl
Max. Betriebstemp.:	399°C
Make-Up Gas:	Argon/Methan (95:5), 260 kPa

Autosampler:	Combi PAL
Kapazität:	98 x 2 ml Gläser pro Tray 200 x 1 ml Gläser pro Tray 32 x 10 ml / 20 ml Gläser pro Tray
Beheizbares Tray:	optional, 4°C bis 70°C
Bereich für Flüssiginjektion:	1µl bis 10µl mit Standard 10µl Spritze 0,2 µl bis 1,4µl mit optionaler 2µl Spritze 50µl bis 500µl mit optionaler 500µl Spritze
Bereich für Headspace Messungen:	250-2500µl mit Standard 2,5ml beheizbarer Spritze 100µl mit optionaler 1,0ml beheizbarer Spritze 5000µl mit optionaler 5,0ml beheizbarer Spritze
Temperatur der Spritze:	35°C – 150°C (1°C Inkremente)
Beheizbarer Agitator:	6 Positionen für 2 / 10 / 20 ml Gläschen Temperaturbereich von 35°C bis 200°C (1°C Inkremente) Kreisförmiges Schütteln mit 250 bis 750rpm
Präzision:	<0,5% RSD der Peakfläche bei 1µl – 10µl <1,0% RSD der Peakfläche bei 0,1µl – 1µl
Übertrag:	< 0,05%

Purge & Trap GC MS



Abb. 8.2. : Purge & Trap GC-MS

Tekmar LSC 2000:

Purge: 4 min, Trap: -90°C
 Desorb: 4 min, Trap: 180°C
 Bake: 8 min, Trap: 220°C
 Standby: 25°C
 Kühlung: flüssiger Stickstoff

Säule 2: SGE
 Typ: Bonded Phase
 Material: Quarzglas
 Phase: BPX5 (nicht polar)
 ID: 0,32 mm
 Filmdicke: 1,0µ

Gaschromatograph: Varian Star 3400 cx

Massenspektrometer: Varian Saturn 2000

Injektor: dektiviert
Säule 1: SGE
 Typ: Bonded Phase
 Material: Quarzglas
 Phase: BP 624 (mäßig polar)
 ID: 0,53 mm
 OD: 0,68 mm
 Filmdicke: 3,0µ
 Länge: 25 m
 Temperaturbereich: 0°C – 240°C
 Länge: 60 m
 Temperaturbereich: -40°C – 370°C
 Trägergas: Helium

Analysator: Ion Trap
 Scan Zeit: 8,5 bis 40 min
 Massen (m/z): 45 bis 249
 Ionisierung: EI Auto

Datengrundlage der Modellversuche

2 mmol Guajakol, 10 mmol KI, Mangan(III)-Acetat

Mn(III)Ac (mg)	Mn(III)Ac (mmol)	Mel (nmol/L)
50	0,19	43,15259
50	0,19	42,03733
50	0,19	52,81118
50	0,19	45,12572
100	0,37	122,41143
100	0,37	100,34939
100	0,37	102,06584
100	0,37	137,61371
200	0,75	189,87244
200	0,75	173,71114
200	0,75	208,0648
200	0,75	197,75869

Tab. 8.2. : Versuchsreihe 1

2 mmol Guajakol, 10 mmol KI, Mangandioxid

MnO ₂ (mg)	MnO ₂ (mmol)	Mel (nmol/L)
5	0,0575	17,6462
5	0,0575	15,30374
5	0,0575	36,52688
25	0,2875	69,86244
25	0,2875	82,09532
25	0,2875	61,06019
50	0,575	88,5771
50	0,575	81,59426
50	0,575	87,02221
100	1,15	91,00134
100	1,15	87,07688
100	1,15	84,37135

Tab. 8.3. : Versuchsreihe 2

2 mmol Guajakol, 10 mmol KI, Eisen(III)-Chlorid

Fe(III)-Chlorid (mg)	Fe(III)-Chlorid (mmol)	Mel (nmol/L)
40	0,26	52,60312
50	0,31	54,3918
100	0,62	58,48456
200	1,24	76,35504

Tab. 8.4. : Versuchsreihe 3

2 mmol Guajakol, 10 mmol KI, Kupfer(II)-Chlorid

Cu(II)-Chlorid (mg)	Cu(II)-Chlorid (mmol)	Mel (nmol/L)
5	0,037	0,39872
5	0,037	0,65187
25	0,185	2,01033
25	0,185	2,1273
25	0,185	2,32091
50	0,37	3,21393
50	0,37	3,64578
100	0,74	6,02541
100	0,74	6,28469
100	0,74	6,13538
200	1,48	7,80116
200	1,48	8,37148
200	1,48	8,01902

Tab. 8.5. : Versuchsreihe 4

2 mmol Guajakol, 10 mmol KI, Quecksilber(II)-Chlorid

Hg(II)-Chlorid (mg)	Hg(II)-Chlorid (mmol)	Mel (nmol/L)
50	0,184	7,24076
50	0,184	2,88859
100	0,368	6,09555
100	0,368	7,01996
100	0,368	9,31224
100	0,368	3,74034
200	0,736	9,89605
200	0,736	3,85993

Tab. 8.6. : Versuchsreihe 5

2 mmol Guajakol, 100 mg MnO₂, KI

KI (mmol)	Mel (nmol/L)
2,5	45,87
2,5	50,46
2,5	43,27
5	62,64
5	65,13
5	68,42
10	95,91
10	90,12

Tab. 8.7. : Versuchsreihe 6

2 mmol Guajakol, 100 mg MnO₂, 10 mmol KI, Zeit

Zeit (min)	Mel (nmol/L)
15	0,5265
90	23,21027
165	29,12517
300	46,07
1440	87,48

Tab. 8.8. : Versuchsreihe 7

100 mg Kaliumiodat, 100mg Kupfer(II)-Chlorid, Guajakol

Guajakol (mmol)	Mel (nmol/HS-Glas)	MeCl (nmol/HS-Glas)	Methylenchlorid (nmol/HS-Glas)	Chloroform (nmol/HS-Glas)	Perchlormethan (nmol/HS-Glas)
0,5	4,3759	0,11267	0,03268	0,01713	0,00154
1	5,26806	0,19727	0,04897	0,04496	0,01402
1,5	8,07994	0,19024	0,07133	0,04796	0,01785

Tab. 8.9. : Versuchsreihe 8

2 mmol Guajakol, 100 mg Kupfer(II)-Chlorid, Kaliumiodat

KIO ₃ (mmol)	Mel (nmol/HS-Glas)	MeCl (nmol/HS-Glas)	Chloroform (nmol/HS-Glas)	Perchlormethan (nmol/HS-Glas)
0,186	2,28589	0,09308	0,02803	0,01517
0,373	7,49233	0,20032	0,02986	0,01229
0,559	16,41114	0,42685	0,05413	0,01403

Tab. 8.10. : Versuchsreihe 9

2 mmol Guajakol, 100 mg Kaliumiodat, Kupfer(II)-Chlorid

CuCl ₂ (mmol)	Mel (nmol/HS-Glas)	MeCl (nmol/HS-Glas)	Chloroform (nmol/HS-Glas)	Perchlormethan (nmol/HS-Glas)
0,372	2,04471	0,08012	0,01421	0,006
0,744	2,96431	0,0878	0,02159	0,00609
1,116	6,37615	0,27376	0,05329	0,02574

Tab. 8.11. : Versuchsreihe 10

2 mmol Guajakol, 1 mmol Kaliumiodat oder 1 mmol Kaliumiodid

Oxidationsmittel 1 mmol	plus Iodid Mel (nmol/L)	plus Iodat Mel (nmol/L)
HgCl ₂	34,94	223,65
Fe ₂ (SO ₄) ₃	332,27	45426,2
MnO ₂	76,82	1,53
Mn(III)Ac	682,36	1010,47

Tab. 8.12. : Versuchsreihen 11 bis 18

2 mmol Guajakol, 100mg KIO₃ (+ 100mg CuCl₂)

Temperatur °C	nur KIO ₃ Mel nmol/L	KIO ₃ und CuCl ₂ Mel nmol/L
20	4,7073	243,08508
30	4,3165	283,35798
40	5,8488	672,67812
50		2696,59998

Tab. 8.13. : Versuchsreihen 19 und 20

2 mmol Guajakol, 10 mmol KBr, Mangan(III)-Acetat

Mn(III)Ac (mmol)	MeBr (nmol/L)
0,186	38,7531
0,559	201,2171
0,746	349,8547

Tab. 8.14. : Versuchsreihe 21

2 mmol Guajakol, 10 mmol KBr, Kupfer(II)-Chlorid

CuCl ₂ (mmol)	MeBr (nmol/L)
0,372	42,2011
1,116	87,2931
1,488	128,3155

Tab. 8.15. : Versuchsreihe 22

2 mmol Guajakol, 10 mmol KCl, Mangan(III)-Acetat

Mn(III)Ac (mmol)	MeCl (nmol/L)
0,186	1,352
0,559	6,4368
0,746	7,8488

Tab. 8.16. : Versuchsreihe 23

2 mmol Guajakol, 10 mmol KCl, Kupfer(II)-Chlorid

CuCl ₂ (mmol)	MeCl (nmol/L)
0,372	7,2616
0,744	14,3752
1,116	17,9304
1,488	30,5384

Tab. 8.17. : Versuchsreihe 24

2 mmol Guajakol, 100 mg KIO₃, 100 mg CuCl₂, Zimmertemperatur

Zeit (min)	Methylchlorid (nmol/L)	Chloroform (nmol/L)	Methyliodid (nmol/L)	Ethyliodid (nmol/L)
15	1,6464	3,4807	1,85754	0,2687
85	2,1624	3,8563	10,36494	0,42446
155	3,216	3,7755	10,69302	0,61926
295	3,3872	3,3499	12,16818	0,91694

Tab. 8.18. : Versuchsreihe 25

2 mmol Guajakol, 100 mg KIO₃, 100 mg CuCl₂

Temp °C	Methyliodid (nmol/L)	Ethyliodid (nmol/L)	Methylchlorid (nmol/L)	Chloroform (nmol/L)	Carbon Tetrachloride (nmol/L)
20	243,08508	0	4,3696	5,4284	1,8605
30	283,53798	0,17926	6,772	6,3686	2,0193
40	672,67812	0,22942	7,5688	7,3556	2,2142
50		0,27118	56,1248		56,1248

Tab. 8.19. : Versuchsreihe 26

2 mmol Catechol, 1 mmol Oxidationsmittel, 10 mmol Kaliumiodid oder 100 mg Kaliumiodat

Oxidationsmittel 1 mmol	Iodid		Iodat	
	Methyliodid (nmol/L)	Ethyliodid (nmol/L)	Methyliodid (nmol/L)	Ethyliodid (nmol/L)
HgCl ₂	2,293	0,187	1,60086	0
Mn(III)Ac	2,45	1,187	3,85232	0,28086
MnO ₂	1,44	0,5	1,0752	0,07645
CuCl ₂	9,23	8,38	20,50192	9,64119
Fe ₂ (SO ₄) ₃	23,55	23,55	65,78232	8,71392

Tab. 8.20. : Versuchsreihen 27 bis 36

**100 mg Huminsäure, 50 mg Kupfer(II)-Chlorid,
Kaliumiodat**

KIO ₃ (mmol)	Mel (nmol/L)	MeCl (nmol/L)
0,23	159,1035	41,3008
0,467	156,2703	69,936
0,935	190,60224	119,0048

Tab. 8.21. : Versuchsreihe 37

Lineare Regression Versuchsreihe 1:

$$y = A + B \cdot x$$

A: -4,04 ± 4,08
 B: 267, 73 ± 13,42

Sigmoider (Boltzman) Fit Versuchsreihe 2:

Daten: Data2_B	Chi ² /DoF	= 1
Modell: Boltzmann	R ²	= 0.91857
Gleichung	A1	-47.15106 290.60128
y = A2 + (A1-A2)/(1 + exp((x-x0)/dx))	A2	87.49947 1.98099
Gewicht:	x0	0.04665 0.50936
y Mit Instrument	dx	0.12232 0.09965

Sigmoider (Boltzman) Fit Versuchsreihe 4:

Daten: Data1_B	Chi ² /DoF	= 1.2088
Modell: Boltzmann	R ²	= 0.9958
Gleichung	A1	-12.31711 10.32353
y = A2 + (A1-A2)/(1 + exp((x-x0)/dx))	A2	8.63161 0.37923
Gewicht:	x0	-0.17789 0.38959
y Mit Instrument	dx	0.45916 0.09783

Lineare Regression Versuchsreihe 6:

$$y = A + B \cdot x$$

A: 32,18 ± 2,54
 B: 6,35 ± 0,42

Datengrundlage der Lanzarote-Proben

Lanzarote 1 bis 14 mit Wasser, bzw. mit KI und H₂O₂

	Mel (nmol/L)	Mel (nmol/L) KI, H ₂ O ₂
L1	5,185565	25,397935
L2	2,15479	61,88575
L3	3,6612	20,062985
L4	4,728055	60,177295
L5	3,5688	24,71999
L6	1,45873	87,840325
L7	4,40388	79,30827
L8	3,305895	11,767905
L9	0,9024	58,39979
L10	3,347235	50,82475
L11	4,017435	131,46847
L12	1,161	79,260805
L13	5,799705	119,79936
L14	3,17075	47,41608

Tab. 8.22. : Versuchsreihe Lanzarote 1 – 14, ohne
Modellsubstanzen, bzw. mit KI und H₂O₂

Lanzarote 6, 9, 11 und 12 mit 10 ml Wasser

	steril Mel (nmol/L)	nicht steril Mel (nmol/L)
L6	0,76108	1,45873
L9	0,74297	0,9024
L11	1,1433	4,01743
L12	0,79332	1,161

Tab. 8.23. : Versuchsreihe Lanzarote, steril / nicht steril

4g L11, Kaliumiodat

KIO ₃ (mmol)	Methyliodid (nmol/L)	Ethyliodid (nmol/L)	Methylchlorid (nmol/L)	Methylenchlorid (nmol/L)	Chloroform (nmol/L)
0,23	20,938	0,20998	3,318	0	4,4532
0,467	39,95148	0,33206	5,0444	0,3755	5,8398
0,935	44,23584	0,45334	10,1436	1,1315	5,3684

Tab. 8.24. : Versuchsreihe Lanzarote, Kaliumiodat

4g L6, L9, L12; 10 mmol KI, 200µl Wasserstoffperoxid

	H ₂ O Mel (nmol/L)	H ₂ O, KI Mel (nmol/L)	H ₂ O, KI, H ₂ O ₂ Mel (nmol/L)
L6	1,45873	83,00585	87,84033
L9	1,97	28,80112	58,39979
L12	1,161	61,07276	79,26081

Tab. 8.25 : Versuchsreihe Lanzarote, Kaliumiodid, Wasserstoffperoxid

4g L 11, 10 mmol KI, 200 µl Wasserstoffperoxid; steril und nicht steril

L 11	H ₂ O Mel (nmol/L)	H ₂ O, KI Mel (nmol/L)	H ₂ O, KI, H ₂ O ₂ Mel (nmol/L)
steril	1,1433	53,38056	152,17914
nicht steril	4,01743	71,7387	131,46847

Tab. 8.26 : Versuchsreihe Lanzarote, Kaliumiodid, Wasserstoffperoxid, steril / n. steril

4g L6, L9, L11, L12; 10 mmol KI, 200µl Wasserstoffperoxid

	steril Mel (nmol/L)	nicht steril Mel (nmol/L)
L6	76,80522	87,84033
L9	79,41078	58,39979
L11	152,17914	131,46847
L12	98,17188	79,26081

Tab. 8.27 : Versuchsreihe Lanzarote, Kaliumiodid, und Wasserstoffperoxid, steril / n. steril

4g L 11, 10 mmol KCl, KBr, KI

	Methylchlorid (nmol/L)	Methylbromid (nmol/L)	Methyliodid (nmol/L)
nicht steril	6,28	24,3672	71,7387
steril	8,5404	28,724	53,38056

Tab. 8.28 : Versuchsreihe Lanzarote, Monohalomethane, steril / n. steril

4g L9, 100 mg Fe₂(SO₄)₃, KIO₃

KIO ₃ (mmol/HS-Glas)	Mel (nmol/L)
0,467	3,73604
0,467	5,8368
0,467	13,98344
0,7	31,64684
0,7	42,19876
0,7	39,62204
0,935	56,41304
0,935	26,514
0,935	17,42588
1,17	82,79956
1,17	67,55036
1,17	62,54936

Tab. 8.29. : Versuchsreihe Lanzarote, Bildung von Methyljodid in Abhängigkeit von KIO₃

4g L9, KI, H₂O₂

KI (mmol/HS-Glas)	H ₂ O ₂ (mmol/HS-Glas)	Mel nmol/L	Ethyljodid nmol/L
0,23	0,7	20,10588	34,6968
0,23	0,7	62,9708	138,1584
0,23	0,7	47,93852	74,8632
0,46	1,4	63,24016	65,916
0,46	1,4	70,97968	99,7164
0,46	1,4	58,51704	86,8956
0,699	2,1	126,15832	208,3464
0,699	2,1	38,99432	7,8372
0,699	2,1	104,34704	169,8768
0,934	2,8	111,25936	174,4404
0,934	2,8	149,54576	251,838
0,934	2,8	149,72408	244,7016
1,17	3,5	172,1922	329,0268
1,17	3,5	169,10904	253,2852

Tab. 8.30. : Versuchsreihe Lanzarote, Bildung von Methyljodid und Ethyljodid in Abhängigkeit von KI und H₂O₂

Lineare Regression L9, Fe₂(SO₄)₃, KIO₃:

$$y = A + B \cdot x$$

A: -32,8 ± 6,53
B: 93,87 ± 9,47

Lineare Regression L9, H₂O₂, KI, Methyljodid:

$$y = A + B \cdot x$$

A: -2,24 ± 5,64
B: 147,74 ± 5,21

Lineare Regression L9, H₂O₂, KI, Ethyljodid:

$$y = A + B \cdot x$$

A: -28,76 ± 21,87
B: 262,71 ± 37,62

Vergleich der Analysatoren (GC-ECD und GC-MS)

An dieser Stelle soll kurz auf die Unterschiede der beiden verwendeten Analysatoren, dem Elektroneneinfang-Detektor (ECD) und dem Massenspektrometer (MS), eingegangen werden. Die beiden folgenden Abbildungen (Abb. 8.3. und Abb. 8.4.) zeigen die Ergebnisse zweier Versuchsreihen, wobei die entsprechenden Daten des Elektroneneinfangdetektors denen des Massenspektrometers gegenübergestellt wurden.

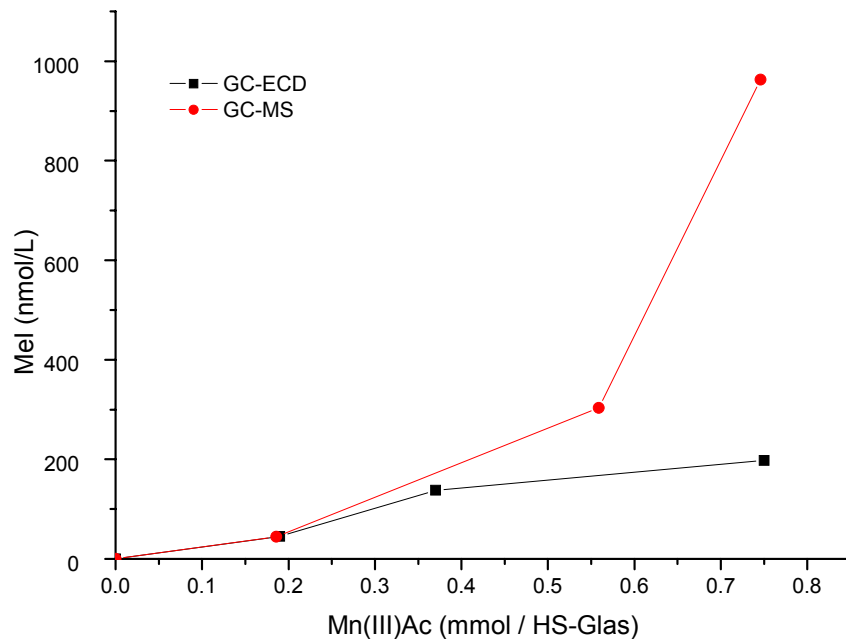
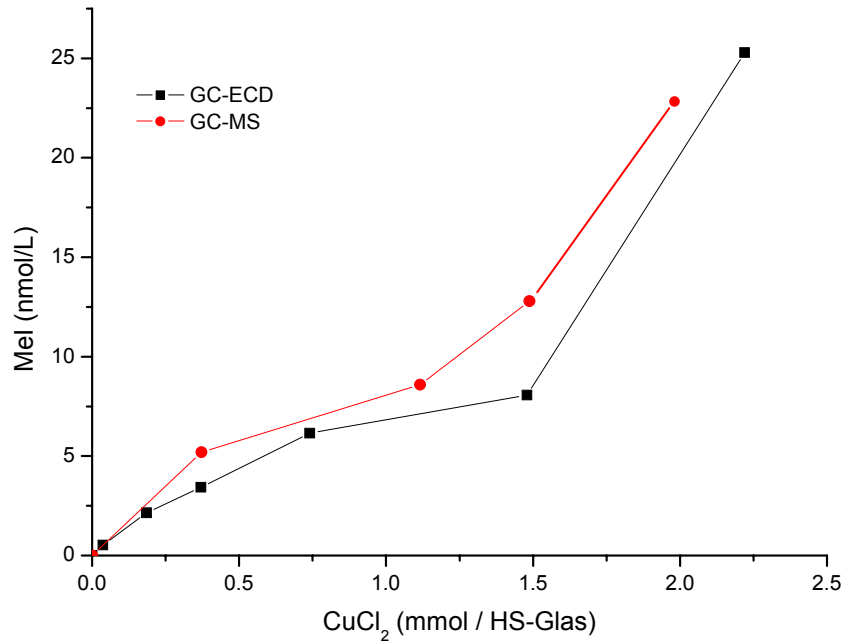


Abb. 8.3. und Abb. 8.4. : Vergleich des dynamischen Bereichs der eingesetzten Detektoren

Wie gezeigt, geht aus einer Reaktion von Guajakol, Kaliumiodid und Kupfer(II)-Chlorid Methyljodid hervor. In dem oben abgebildeten Konzentrationsbereich bis 25 nmol/L Methyljodid (Abb. 8.3.) liefern beide Detektoren ähnliche Werte.

Ein Vergleich der Ergebnisse der zwei Versuchsreihen mit Mangan(III)-Acetat als Oxidationsmittel (Abb. 8.4.) macht allerdings deutlich, dass sich eine beträchtliche Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der beiden Detektoren ergibt, sobald die Methyljodid-Konzentration einen Wert um 200 nmol/L übersteigt. Bei gleicher Konzentration des zugegebenen Oxidationsmittels differieren die gemessenen Methyljodid-Konzentrationen um ca. 800 nmol/L, wobei der höhere Wert (ca. 1000 nmol/L) mit dem Massenspektrometer gemessen wurde.

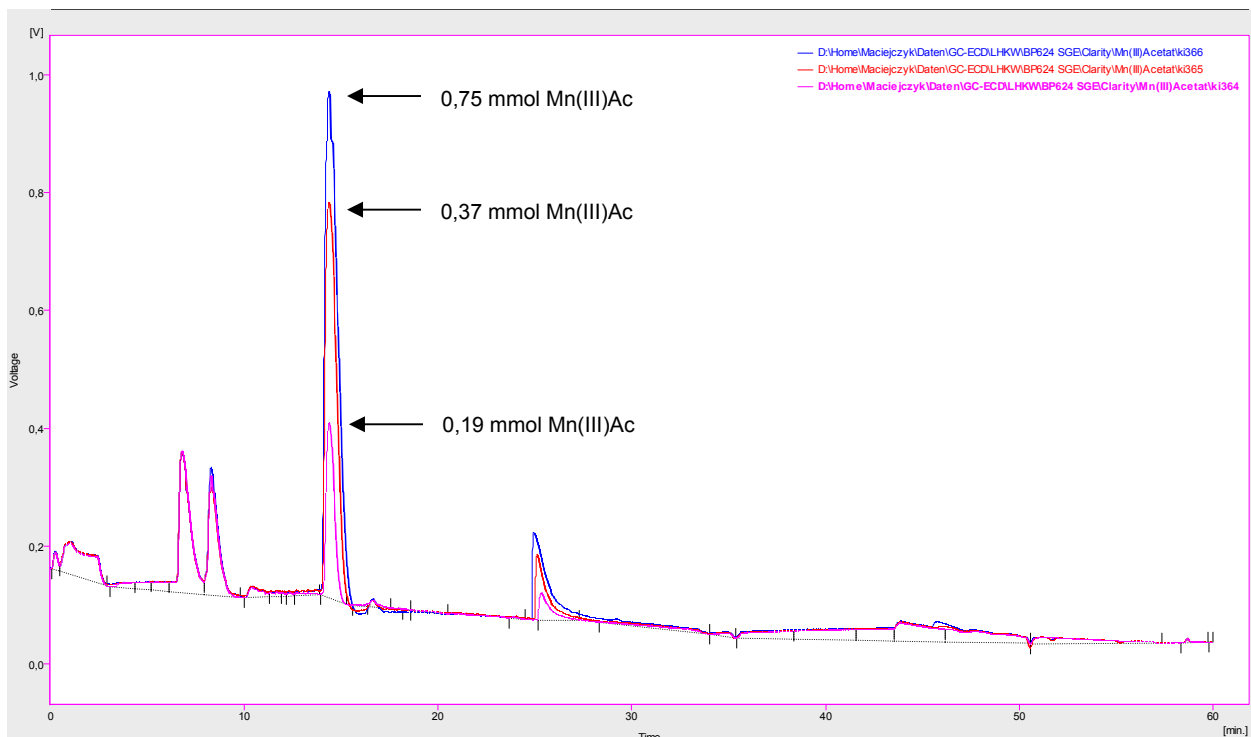


Abb. 8.5. : Chromatogramme einer Versuchsreihe zur abiotischen Bildung von Methyljodid, GC-ECD

Hier wird offensichtlich der dynamische Bereich des Elektroneneinfangdetektors überschritten (vergl. Kap. 2.3.2.), wobei trotz Anstieg der Konzentration des Analyten keine Zunahme des Detektorsignals mehr erfolgt, der Detektor somit gesättigt ist.

Um diesen Effekt zu veranschaulichen werden an dieser Stelle mehrere Chromatogramme, die mit dem GC-ECD aufgenommen wurden (Abb. 8.5.), einigen Analysen, die mit dem GC-MS durchgeführt wurden, gegenübergestellt (Abb. 8.6.). Die Messungen in Abhängigkeit der Mangan(III)-Acetat Konzentration wurden unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Im Fall des GC-ECD zeigt sich, dass die maximale Signalstärke von 1V nach Zugabe von 0,75 mmol Mn(III)-Acetat erreicht wird, d.h. das Gerät am Anschlag arbeitet. Vergleicht man mit der Analyse des GC-MS, so wird deutlich, dass nach einer Zugabe von 0,75 mmol Mangan(III)-Acetat auch noch größere Peaks als der des Methyljodids, der als erster Peak im Chromatogramm erscheint, problemlos aufgenommen werden können. Ab einer bestimmten Konzentration müssen Vergleiche der Ergebnisse der beiden Systeme also durchaus mit Vorsicht vorgenommen werden.

Chromatogram Plots

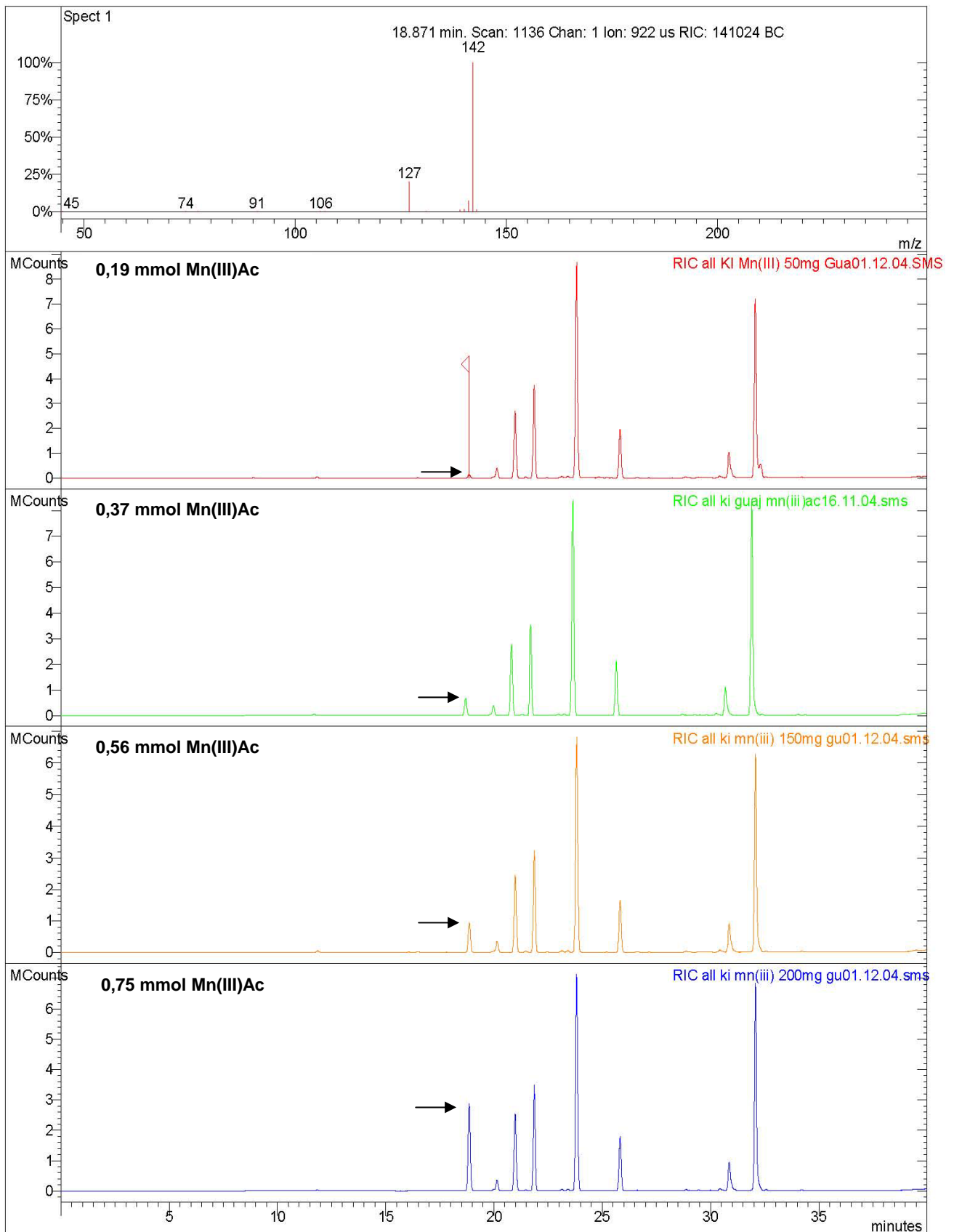


Abb. 8.6. : Beispielchromatogramme von vier GC-MS Messungen der Mischung KI, Guajakol, Mn(III)Acetat

8.2.2. Siebkurven der Proben Lanzarote 1 - 14

Kombinierte Sieb-Schlamm-Analyse nach DIN 18123

Nach genauem Einwiegen der trockenen Probe wird diese von oben in den Siebturm (Abb. 8.7.) eingegeben. Durch schnelles Schütteln durchläuft die Probe die Siebe, die nach unten hin immer kleinere Maschenweiten besitzen. Hieraus erfolgt eine Auftrennung der Probe nach Korngrößen. Durch erneutes Wiegen der Inhalte der einzelnen Siebe kann der prozentuale Massenanteil der entsprechenden Kornfraktionen berechnet werden. Aus diesen Anteilen ergibt sich die Summenkurve der Korngrößenverteilung.



Abb. 8.7. : Siebturm (Quelle: www.bodengutachten.net)

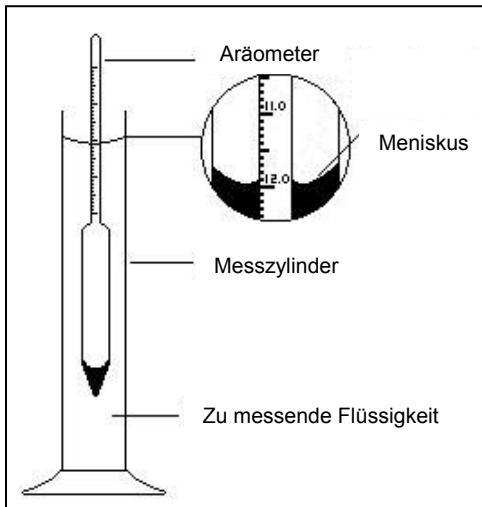


Abb. 8.8. : Das Prinzip der Aräometer.Messung (Quelle: www.monashscientific.com.au)

Zur Messung der Dichte der suspendierten Lösung während der Korngrößenanalyse der Feinfraktion durch Sedimentation wurde ein Aräometer nach Casagrande (Bereich $\varphi = 0,995 \text{ g/cm}^3$ bis $1,030 \text{ g/cm}^3$, s. Abb. 8.8.) verwendet. Die Ablesung erfolgte 30 s, 1 min, 2 min, 5 min, 15 min, 45 min, 2 h, 6 h und 24 h nach Ansetzen der Suspension. Im Folgenden wurde der abgelesenen Wert (φ') auf die Dichte (R') umgerechnet:

$$R' (\text{g/cm}^3) = (\varphi' - 1) \cdot 10^3 \quad (\text{Gl. 8-1})$$

Anschließend erfolgt eine Meniskuskorrektur (C_m):

$$C_m = -R' \text{ aus Ablesung der Stammlösung (20°C)}$$

$$R = C_m + R' \quad (\text{Gl. 8-2})$$

Es folgt eine Korrektur für die Temperatur (C_v), deren Wert einem Nomogramm (Abb. 8.9.) zur Auswertung der Sedimentation nach dem Stokes'schen Gesetz zu entnehmen ist, worauf sich eine verbesserte Lesung ($R + C_v$) ergibt. Werden die Korndichte, die Wassertemperatur, die verbesserte

Aräometer-Lesung und die Zeit der Ablesung im Nomogramm eingetragen und nach entsprechendem Schlüssel ausgewertet, so erhält man den Korndurchmesser (d) in mm. Für diesen lässt sich der Massenanteil der Körner kleiner als d an der Masse der untersuchten Teilprobe (m_d) a_d in % folgendermaßen berechnen:

$$a_d = 100/m_d * \varphi_s / (\varphi_s - 1) * (R + C_v) \tag{Gl. 8-3}$$

wobei φ_s für die Korndichte steht (s. Nomogramm). Dieser Wert lässt sich anschließend rechnerisch in Bezug zur Gesamtmasse der Probe (Sieb- und Schlämmenteil) setzen und kann somit als prozentualer Anteil der Gesamtmasse der Probe bei entsprechendem Durchmesser in die Kornverteilungskurve eingesetzt werden.

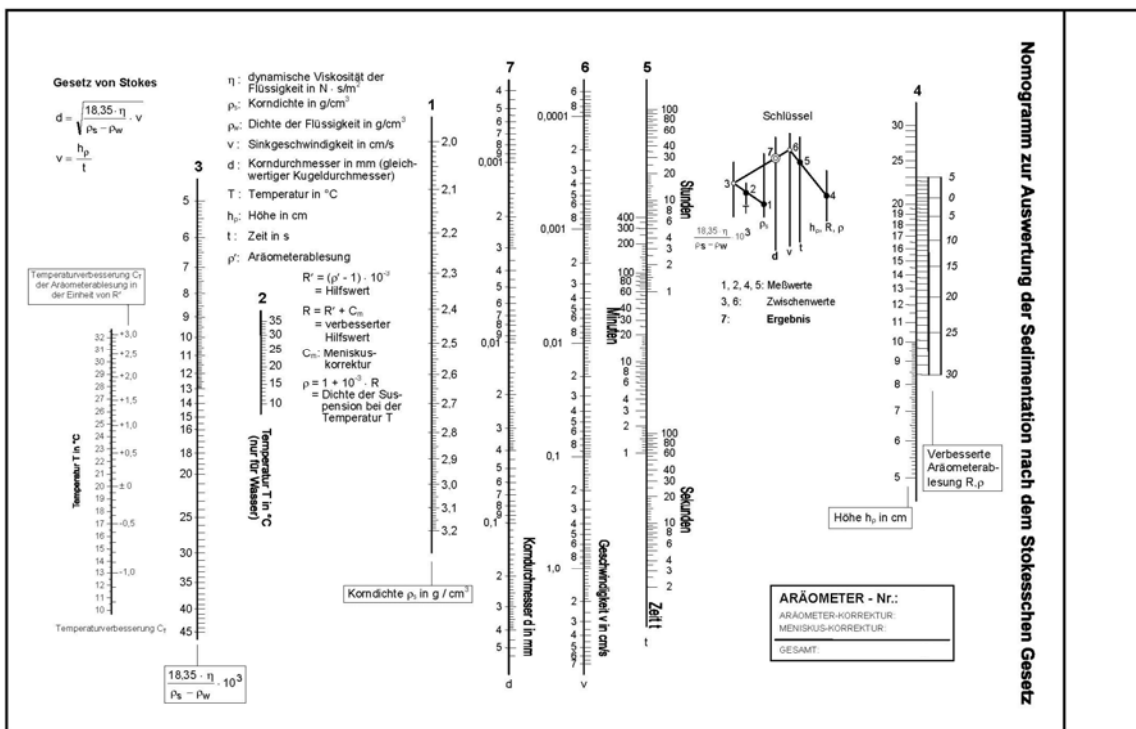


Abb. 8.9. : Nomogramm zur Auswertung der Schlämmanalysen nach DIN 18123

Abb. 8.10. : Korngrößenverteilung der Probe Lanzarote 1

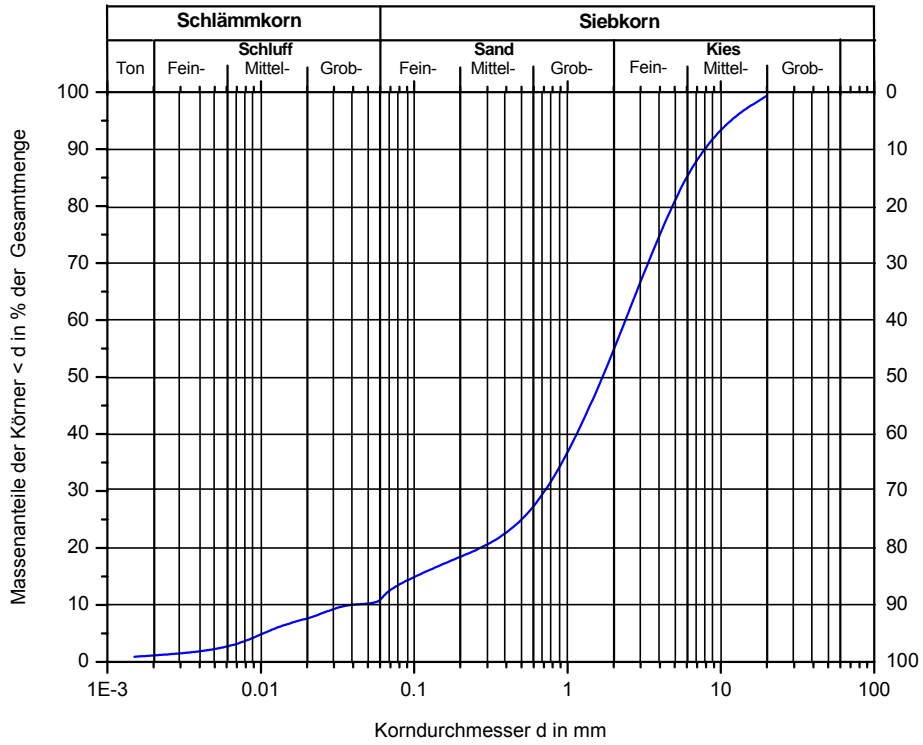


Abb. 8.11. : Korngrößenverteilung der Probe Lanzarote 2

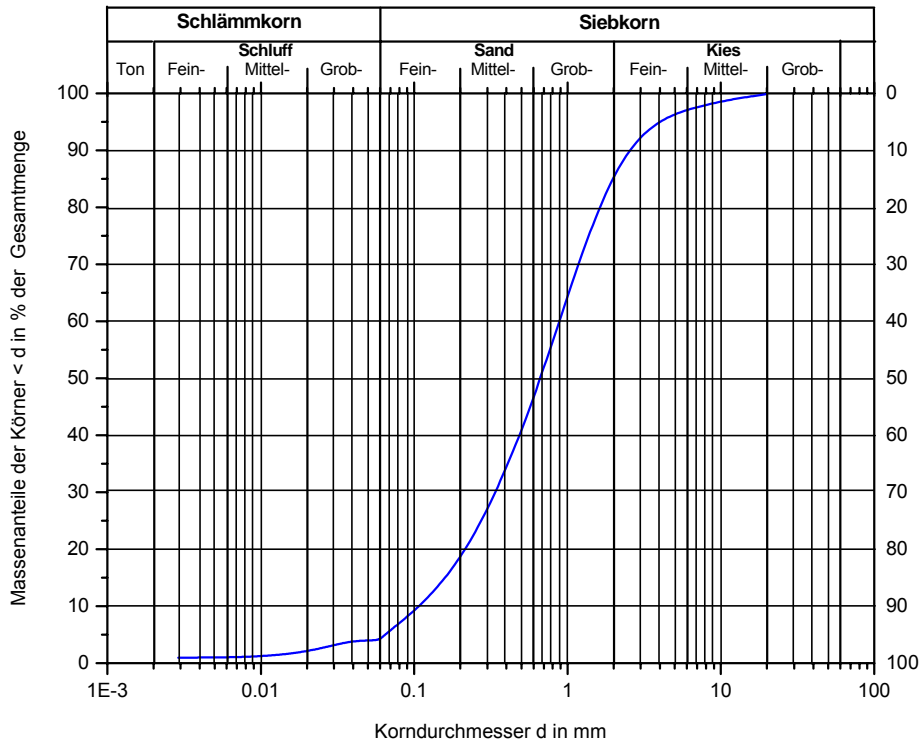


Abb. 8.12. : Korngrößenverteilung der Probe Lanzarote 3

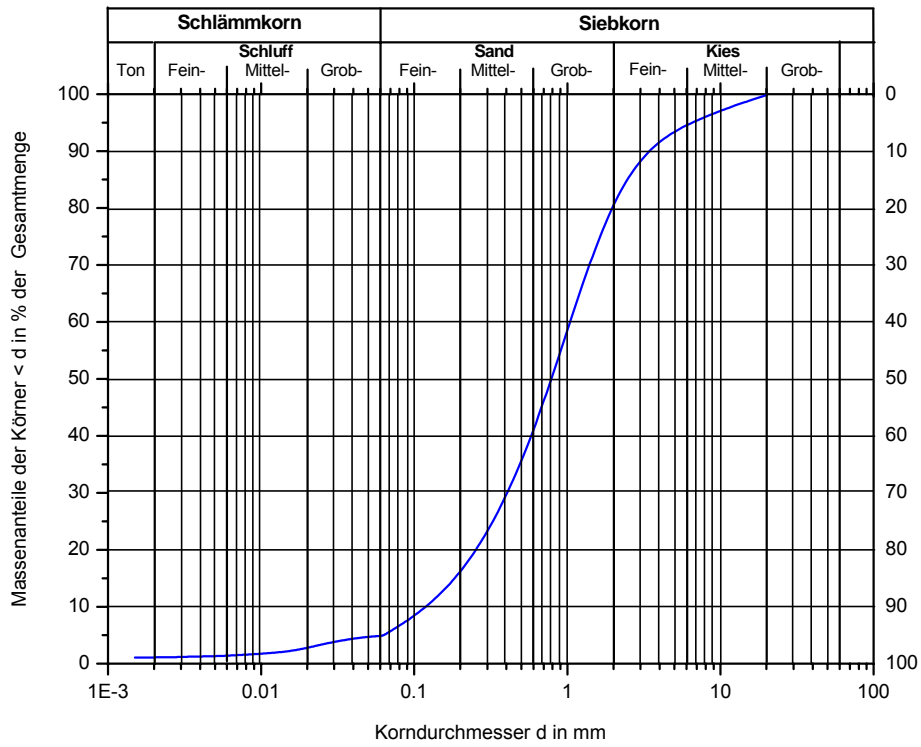


Abb. 8.13. : Korngrößenverteilung der Probe Lanzarote 4

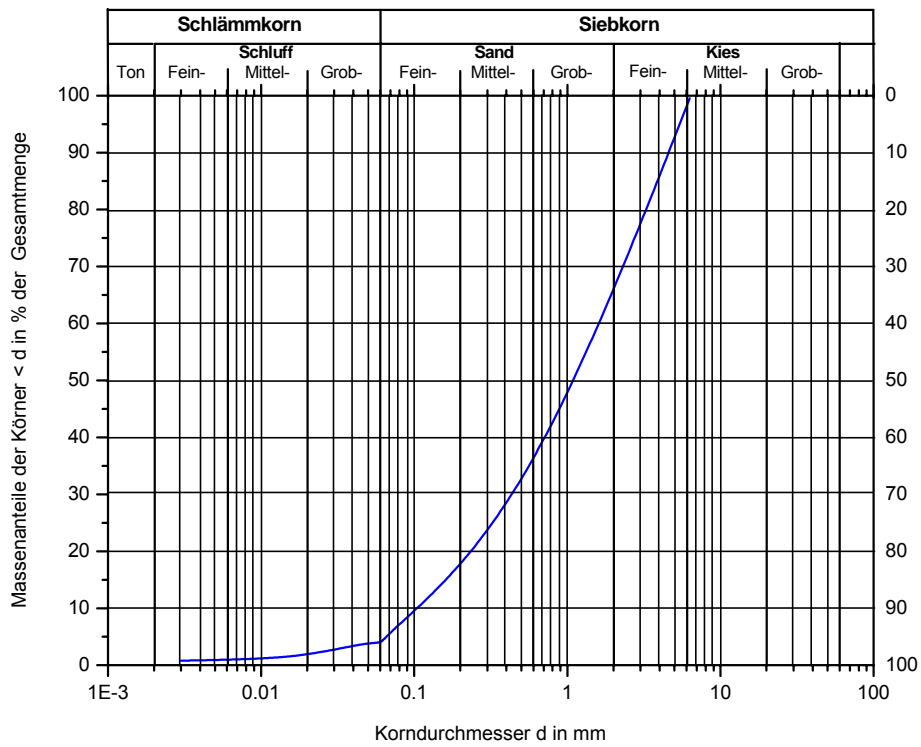


Abb. 8.14. : Korngrößenverteilung der Probe Lanzarote 5

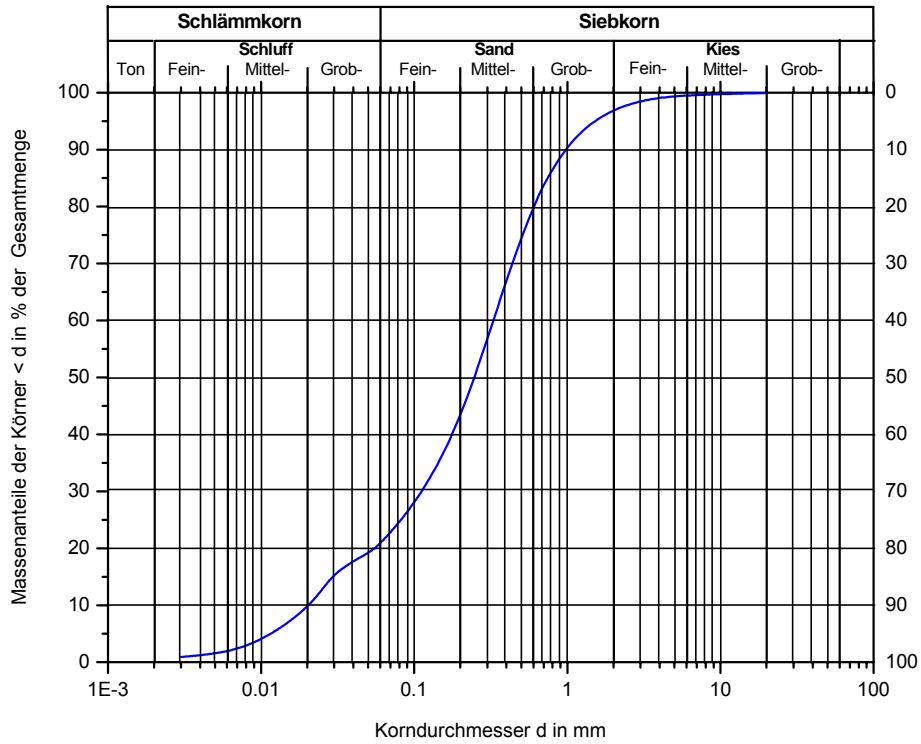


Abb. 8.15. : Korngrößenverteilung der Probe Lanzarote 6

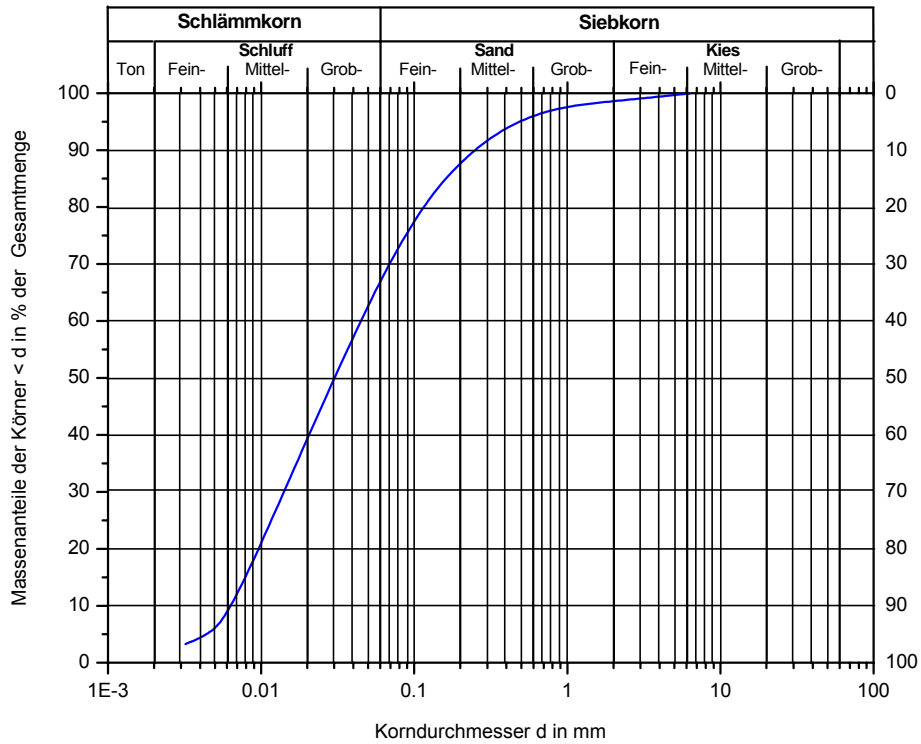


Abb. 8.16. : Korngrößenverteilung der Probe Lanzarote 7

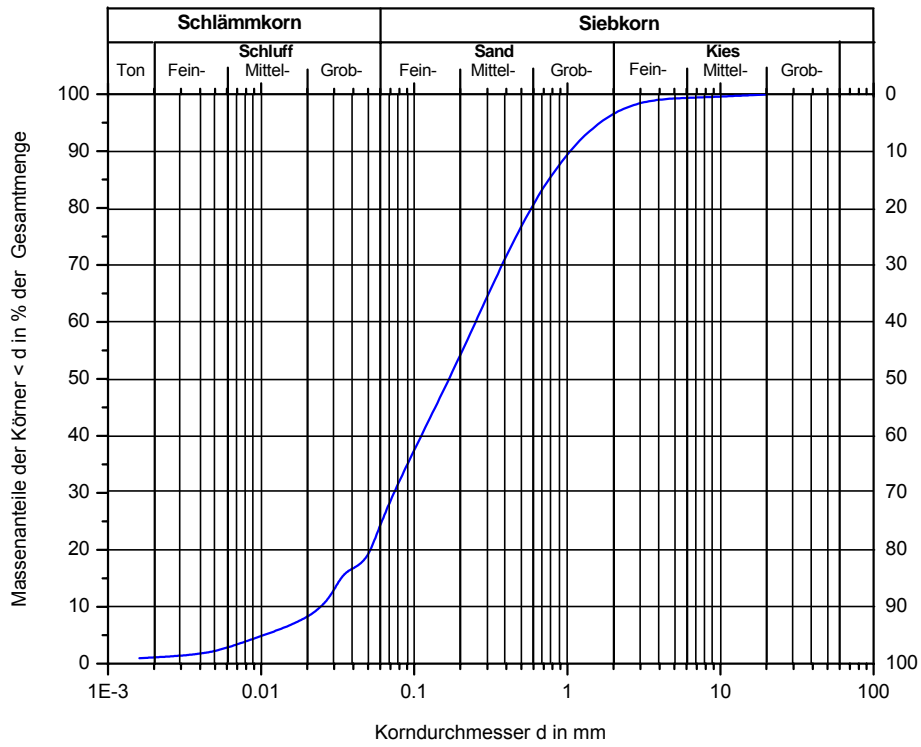


Abb. 8.17. : Korngrößenverteilung der Probe Lanzarote 8

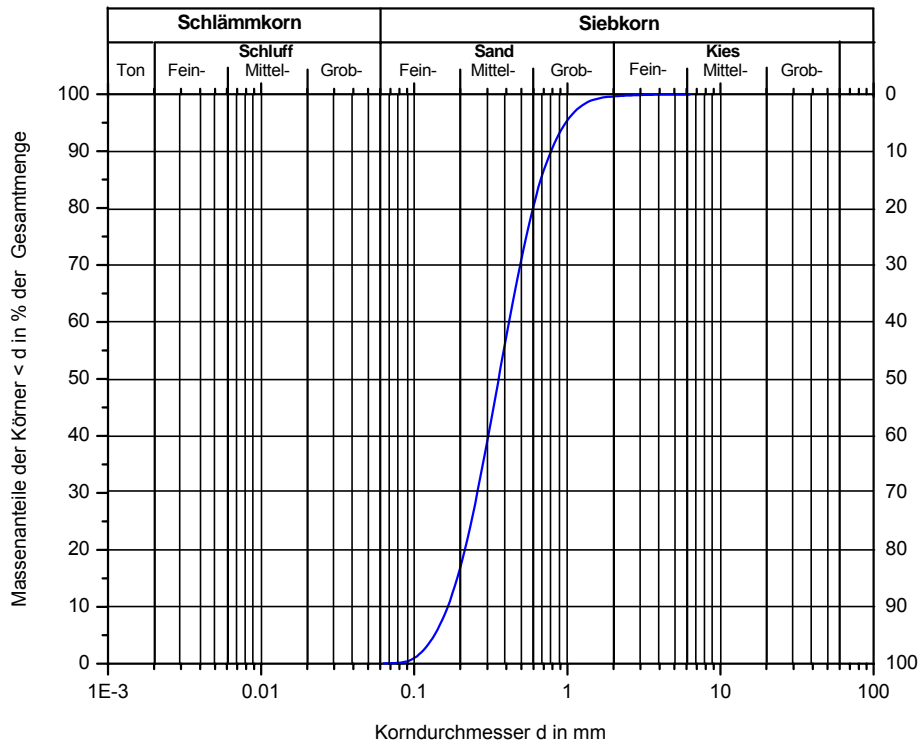


Abb. 8.18. : Korngrößenverteilung der Probe Lanzarote 9

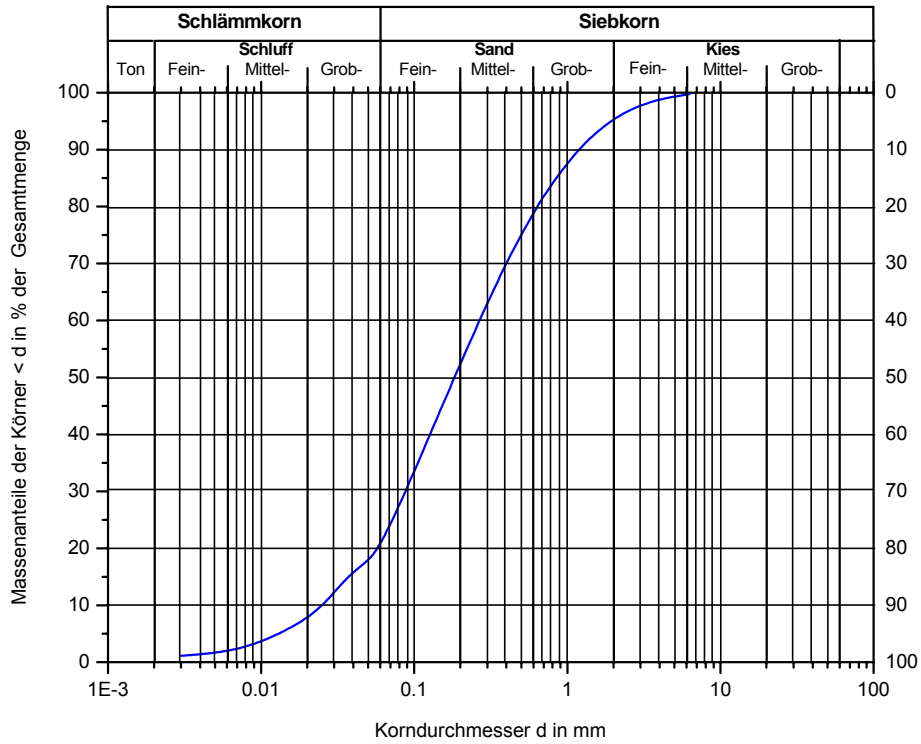


Abb. 8.19. : Korngrößenverteilung der Probe Lanzarote 10

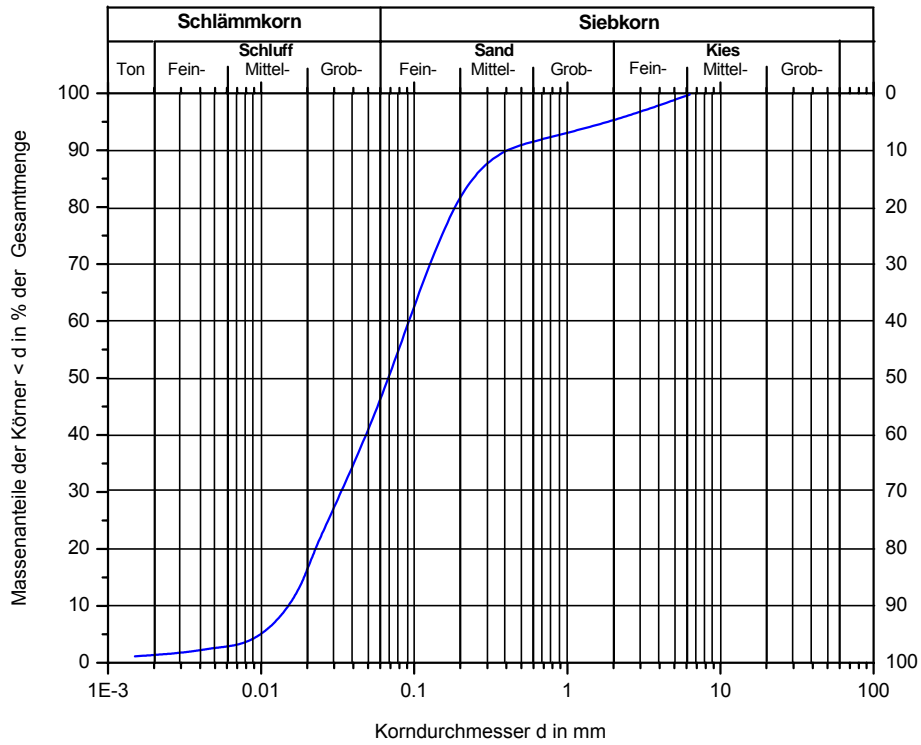


Abb. 8.20. : Korngrößenverteilung der Probe Lanzarote 11

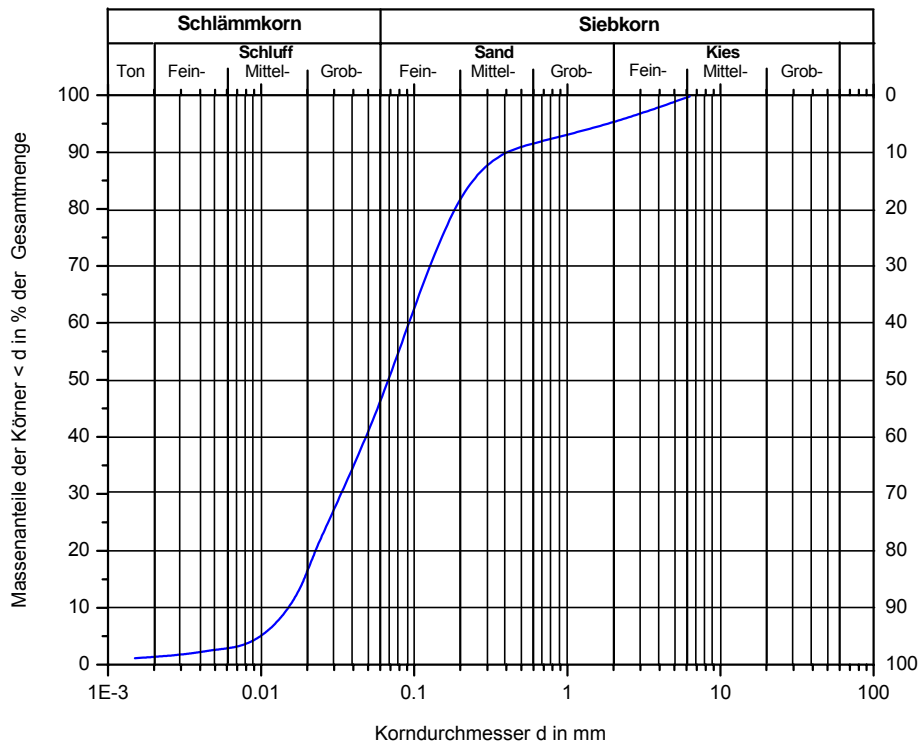


Abb. 8.21. : Korngrößenverteilung der Probe Lanzarote 12

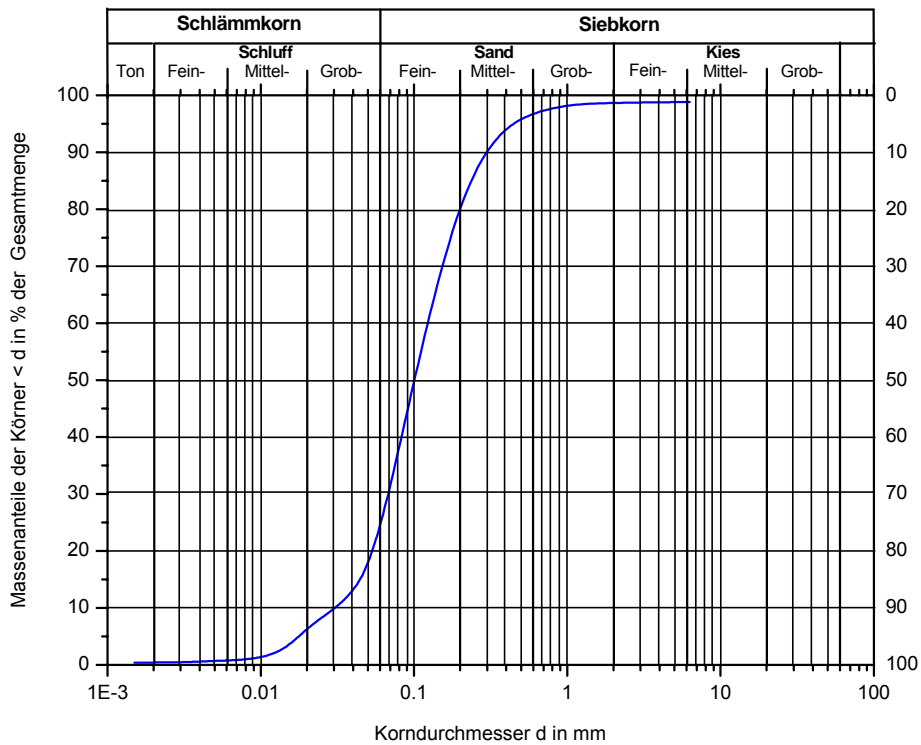


Abb. 8.22. : Korngrößenverteilung der Probe Lanzarote 13

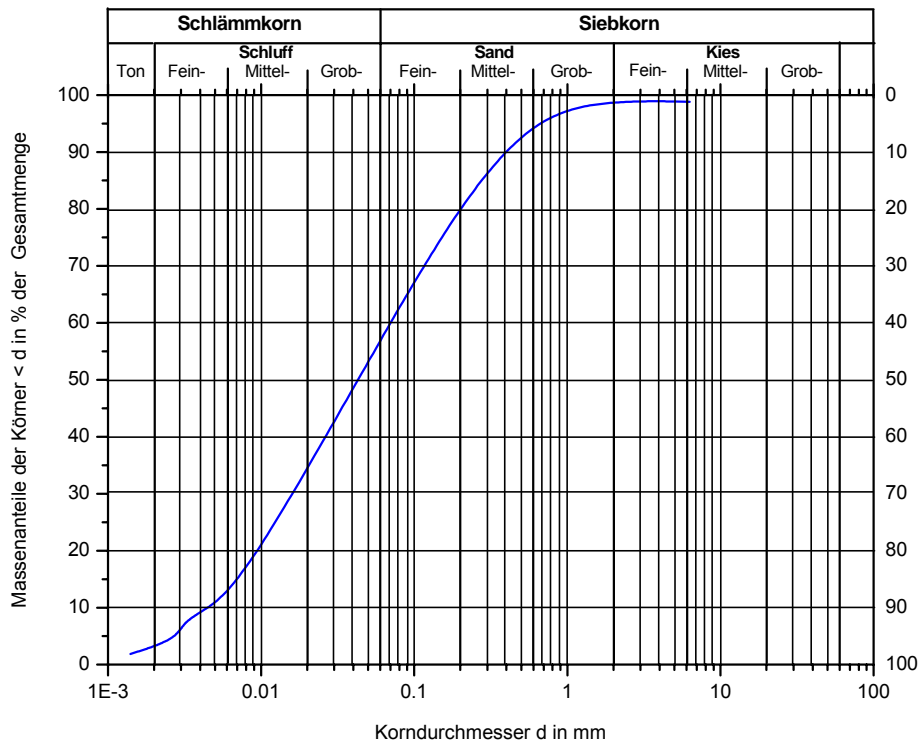
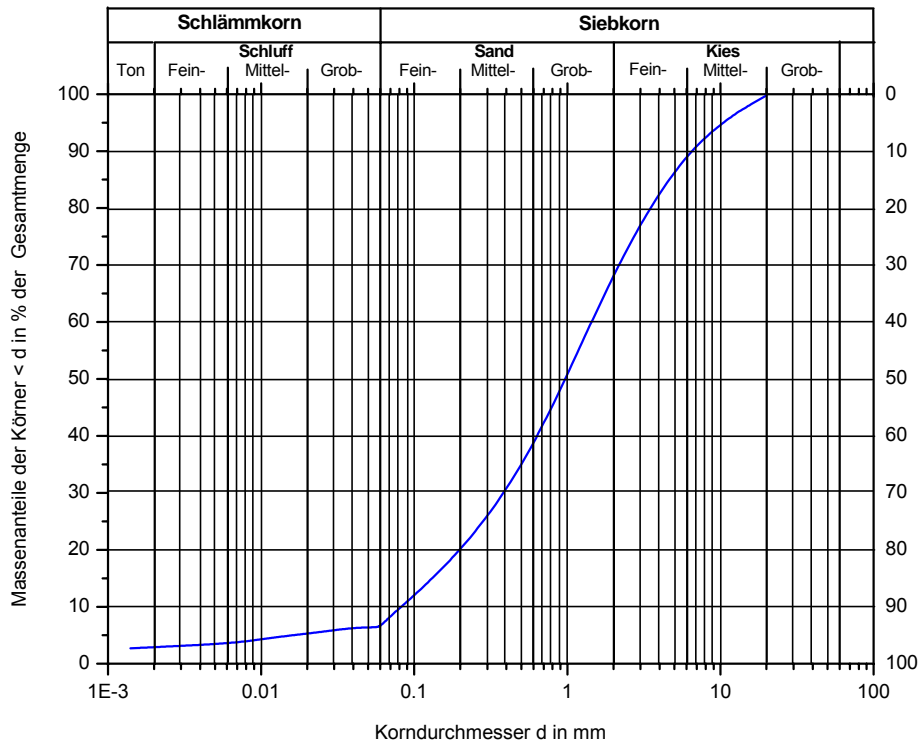


Abb. 8.23 : Korngrößenverteilung der Probe Lanzarote 14



8.2.3. Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktometer Siemens D500

Röntgenstrahlung:	CuK α
Wellenlänge:	1,541 nm
Aperturblende:	1°
Detektorblende:	0,15°; MudMaster 0,05°
Goniometer:	Bragg-Brentano-Kreis; $\theta/2\theta$
Spannung:	40 kV
Stromstärke:	30 mA
Pulver Präparation	
Start Angle:	2°
End Angle:	70°
Step Size:	0,02°
Step Time:	1 s



Abb. 8.24. : Siemens D500 (Quelle: www.jstechnicalservices.com)

Strahlengang des Bragg-Brentano-Einkreisdiffraktometers

- G** Goniometerkreis
- F** Fokussierungskreis
- R** Röntgenröhre
- B** Brennfleck
- D** Detektor
- P** Probe
- s₀** Primärstrahl
- s** Sekundärstrahl
- a** Aperturblende
- b** Streustrahlblende I
- c** Streustrahlblende II
- d** Detektorblende
- ϑ Glanzwinkel
- 2ϑ Beugungswinkel
- K β** K β -Filter (Ni)
- SP** Sollerspalt
- SM** Sekundärmonochromator

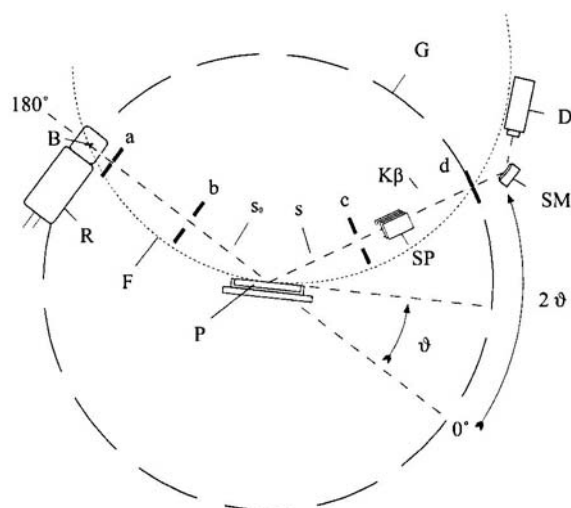


Abb. 8.25. : Strahlengang der Bragg-Brentano-Einkreisdiffraktometers (Rügner, 2000)

Abb. 8.26. : XRD Lanzarote 1

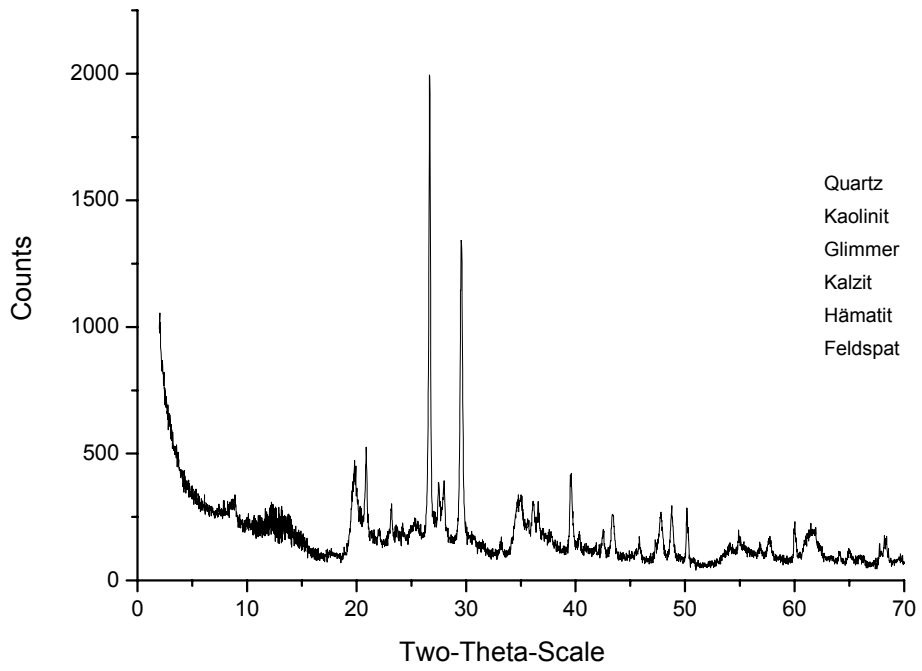


Abb. 8.27. : XRD Lanzarote 2

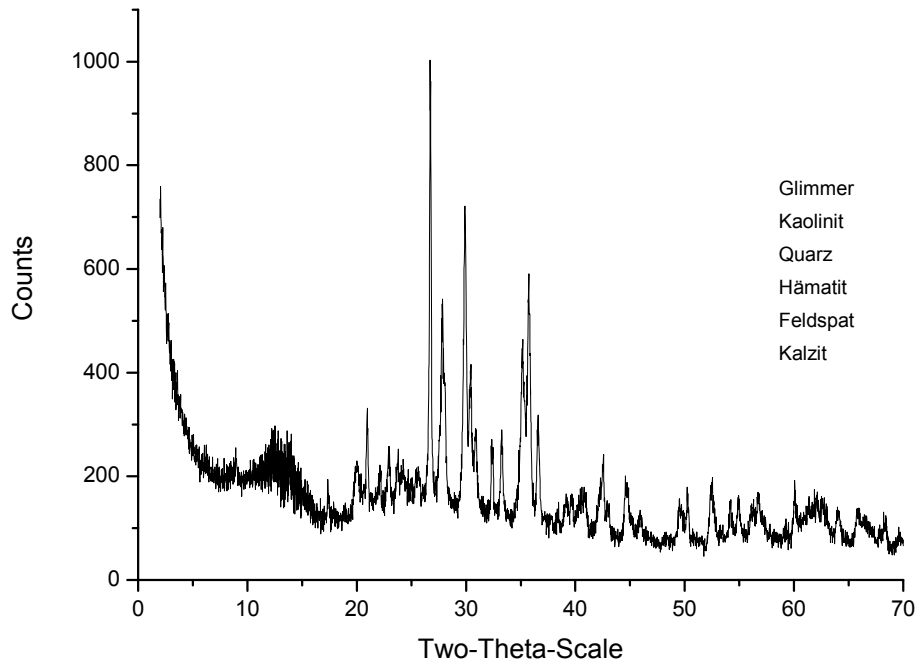


Abb. 8.28. : XRD Lanzarote 3

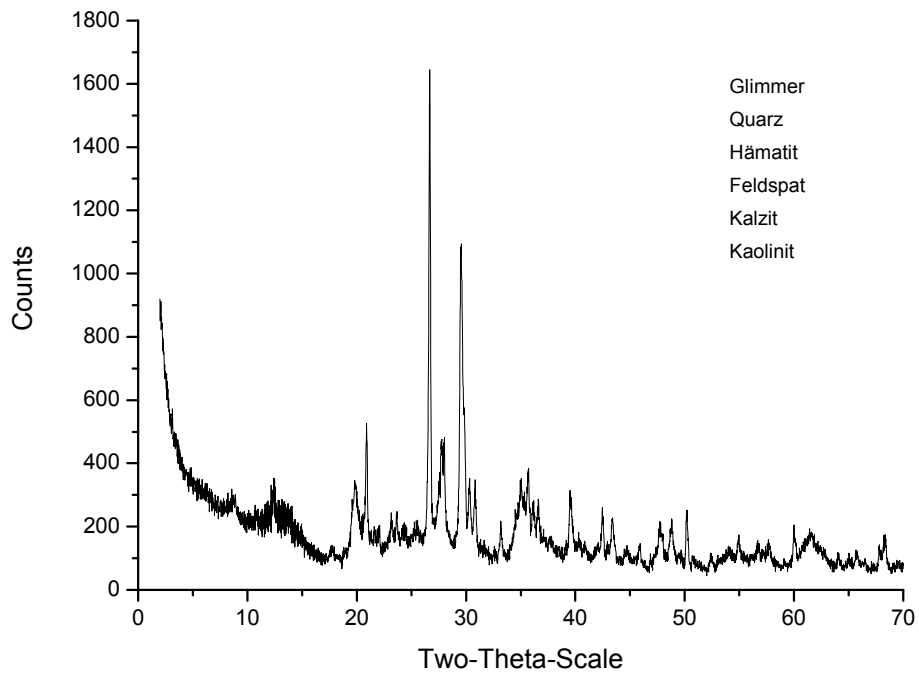


Abb. 8.29. : XRD Lanzarote 4

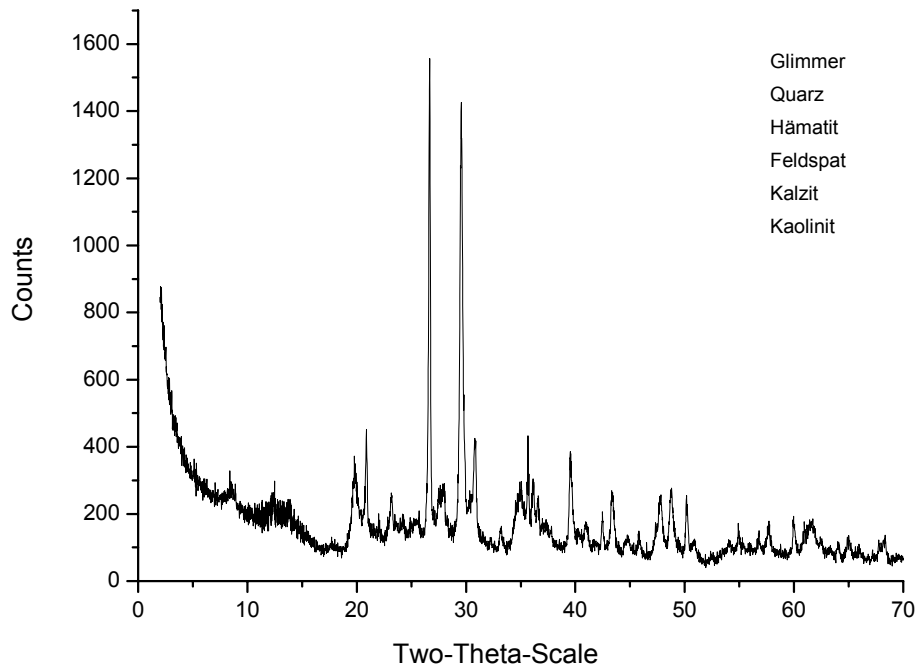


Abb. 8.30. : XRD Lanzarote 5

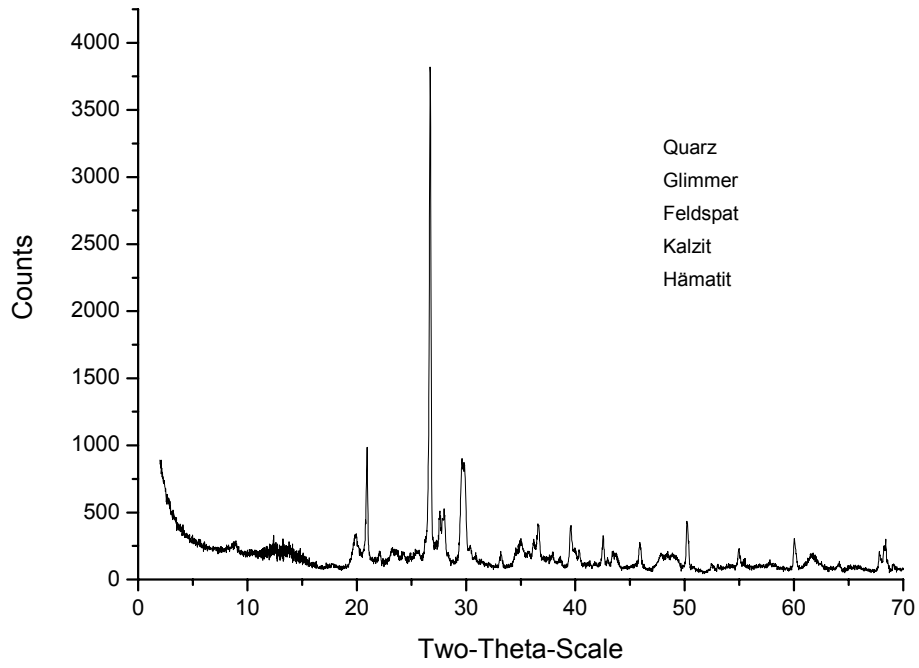


Abb. 8.31. : XRD Lanzarote 6

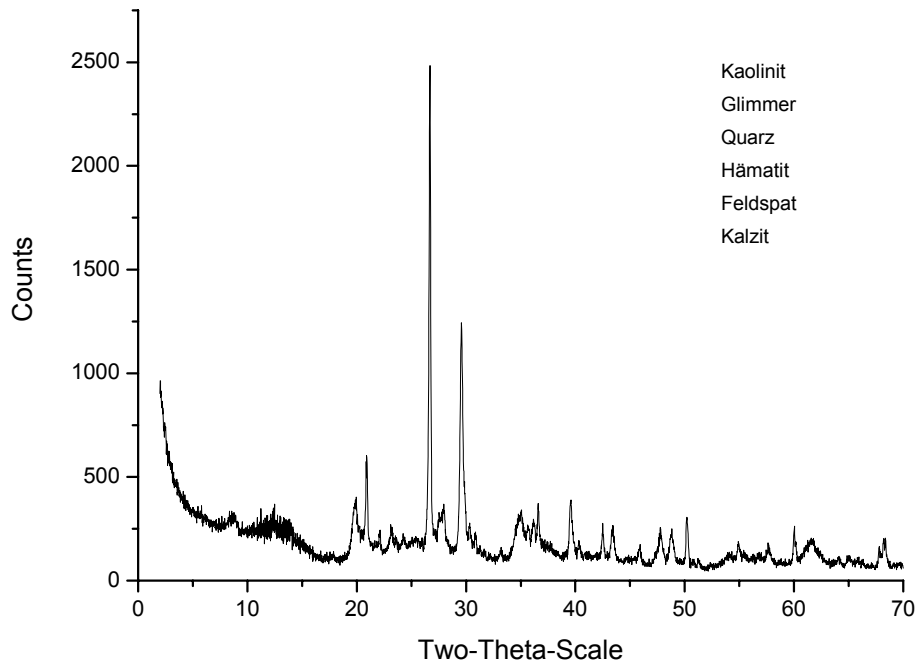


Abb. 8.32. : XRD Lanzarote 7

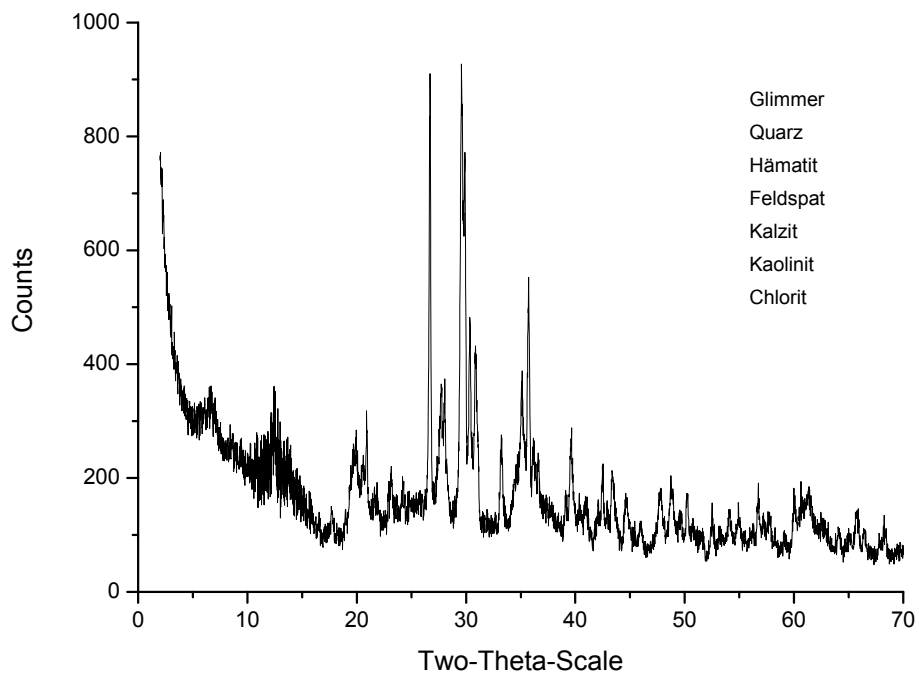


Abb. 8.33. : XRD Lanzarote 8

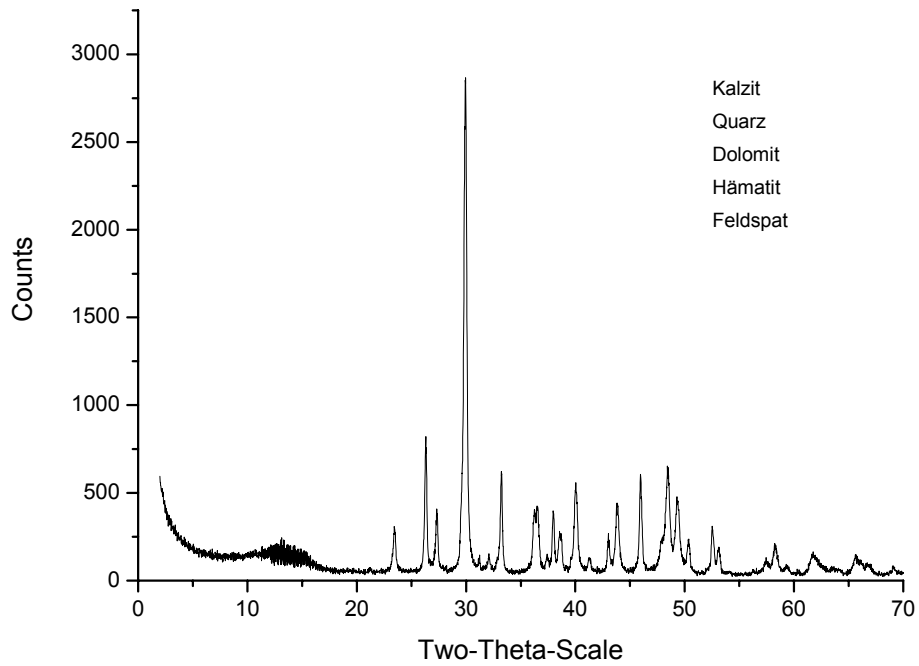


Abb. 8.34. : XRD Lanzarote 9

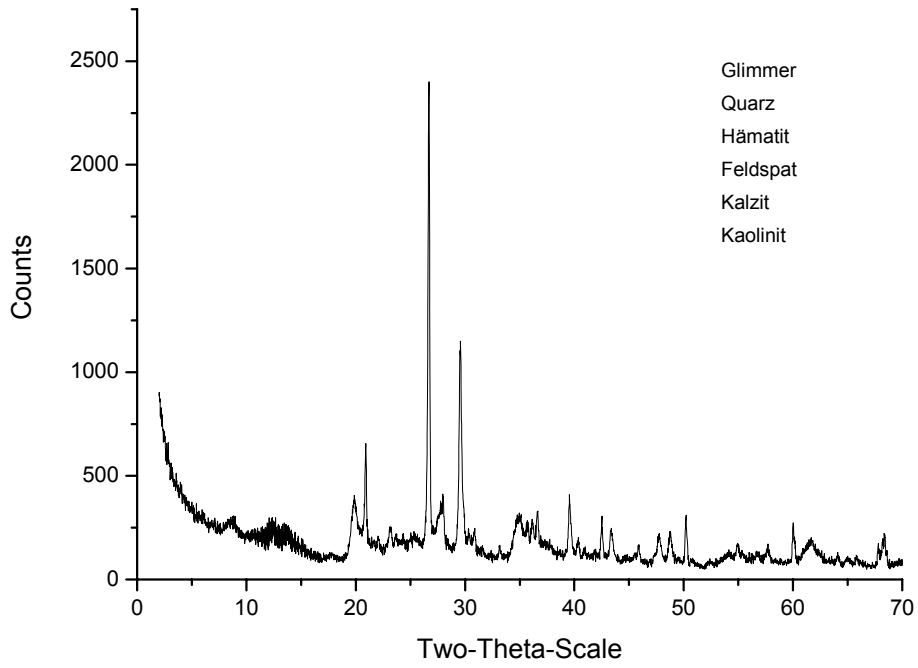


Abb. 8.35. : XRD Lanzarote 10

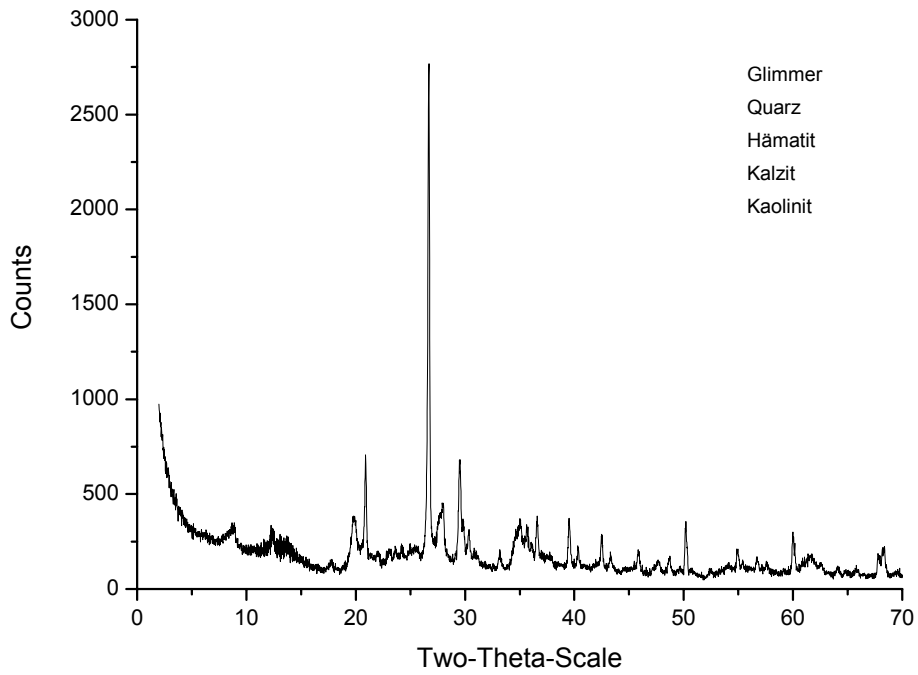


Abb. 8.36. : XRD Lanzarote 11

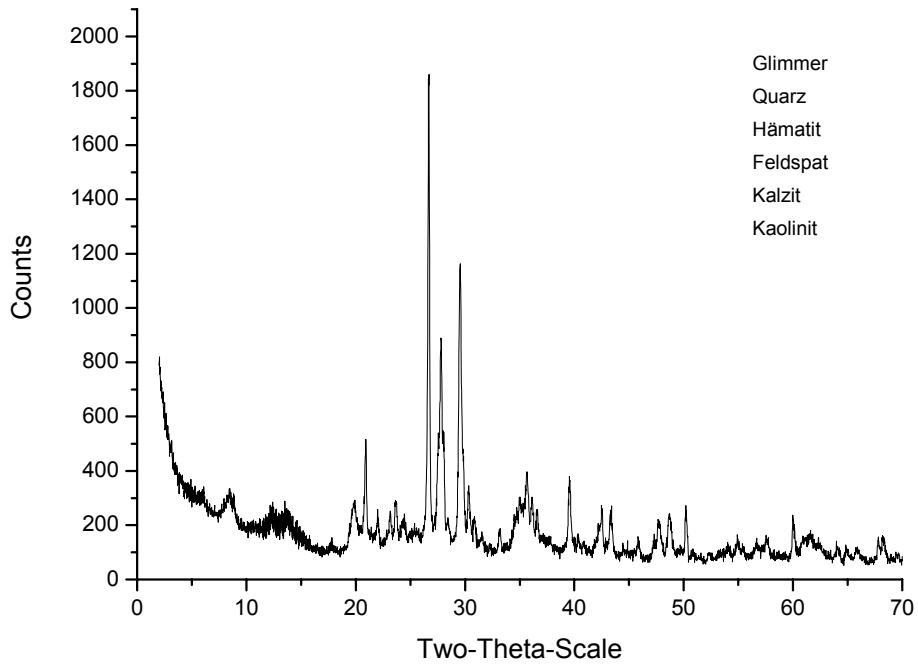


Abb. 8.37 : XRD Lanzarote 12

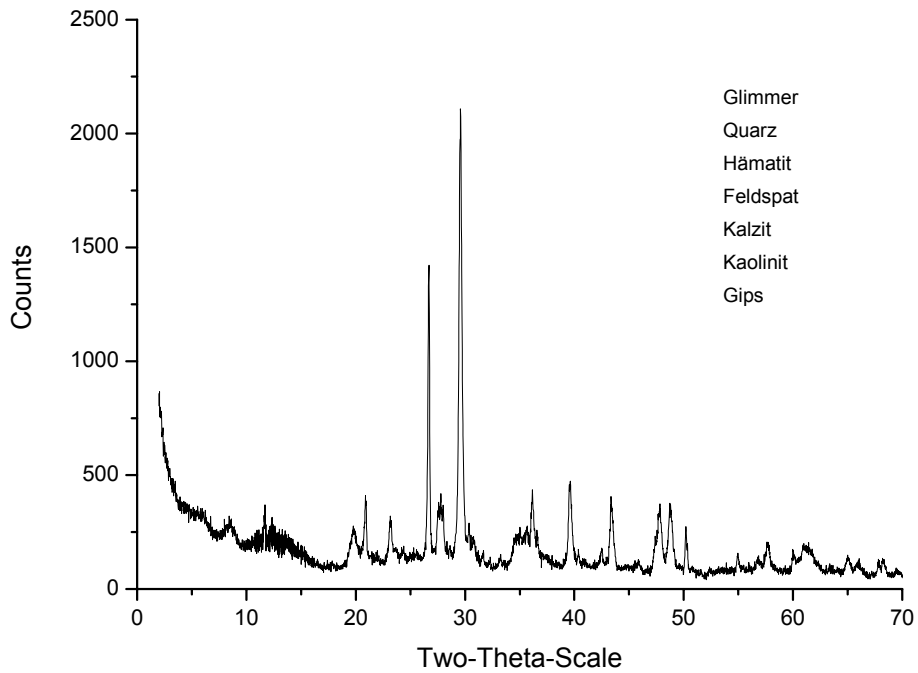


Abb. 8.38. : XRD Lanzarote 13

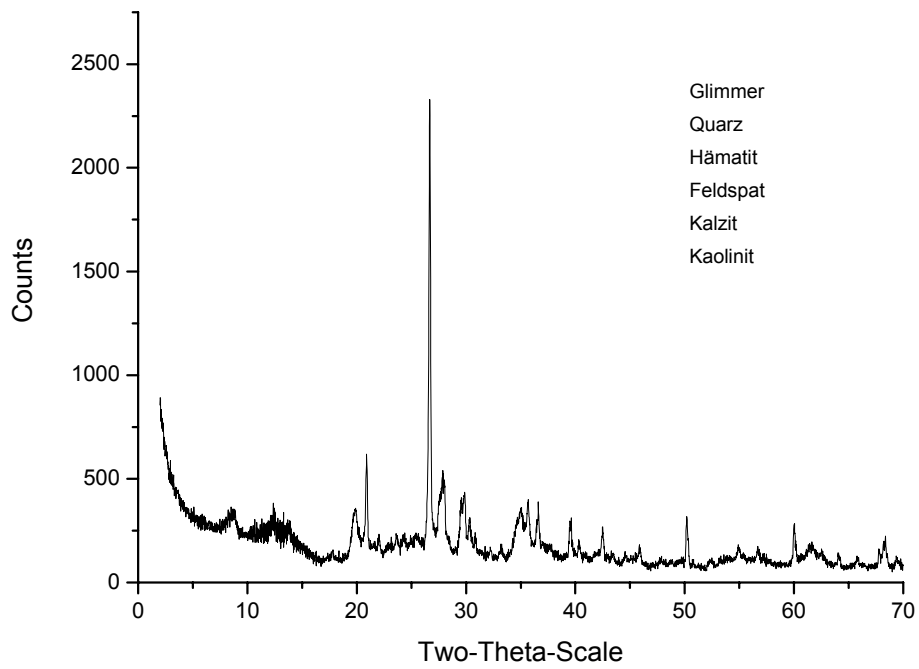
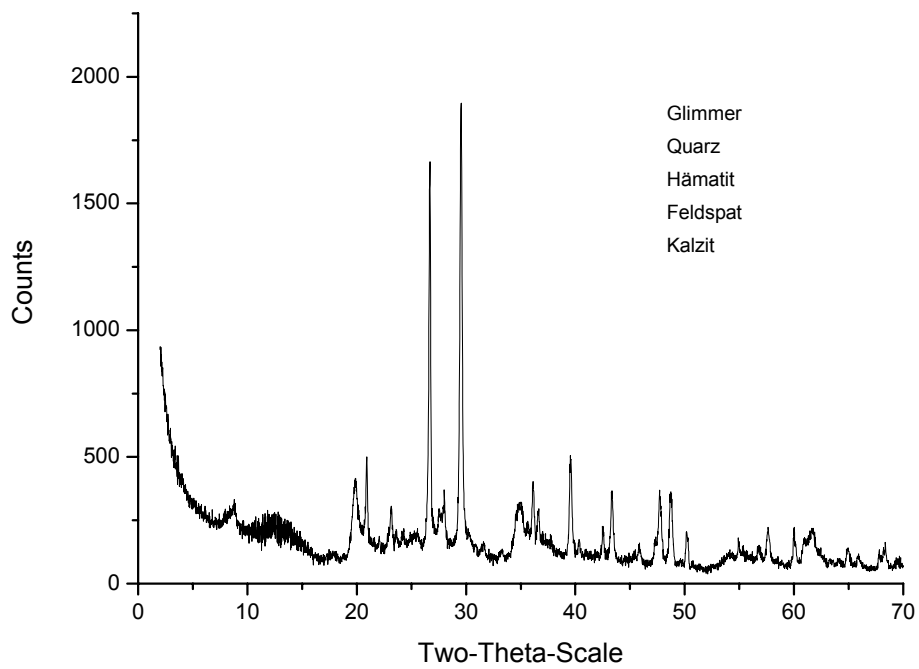


Abb. 8.39. : XRD Lanzarote 14



8.2.4. Kohlenstoffgehalte der Proben und der Probenextrakte

S/C-Analyser LECO SC 144DR

Die verwendeten Parameter der Messungen des Gesamtkohlenstoffgehaltes können dem unten abgebildeten Flussdiagramm (Abb. 8.41.) entnommen werden. Die Position der Probe ist rot markiert.



Abb. 8.40. : Leco SC 144DR (Quelle: www.leco.de)

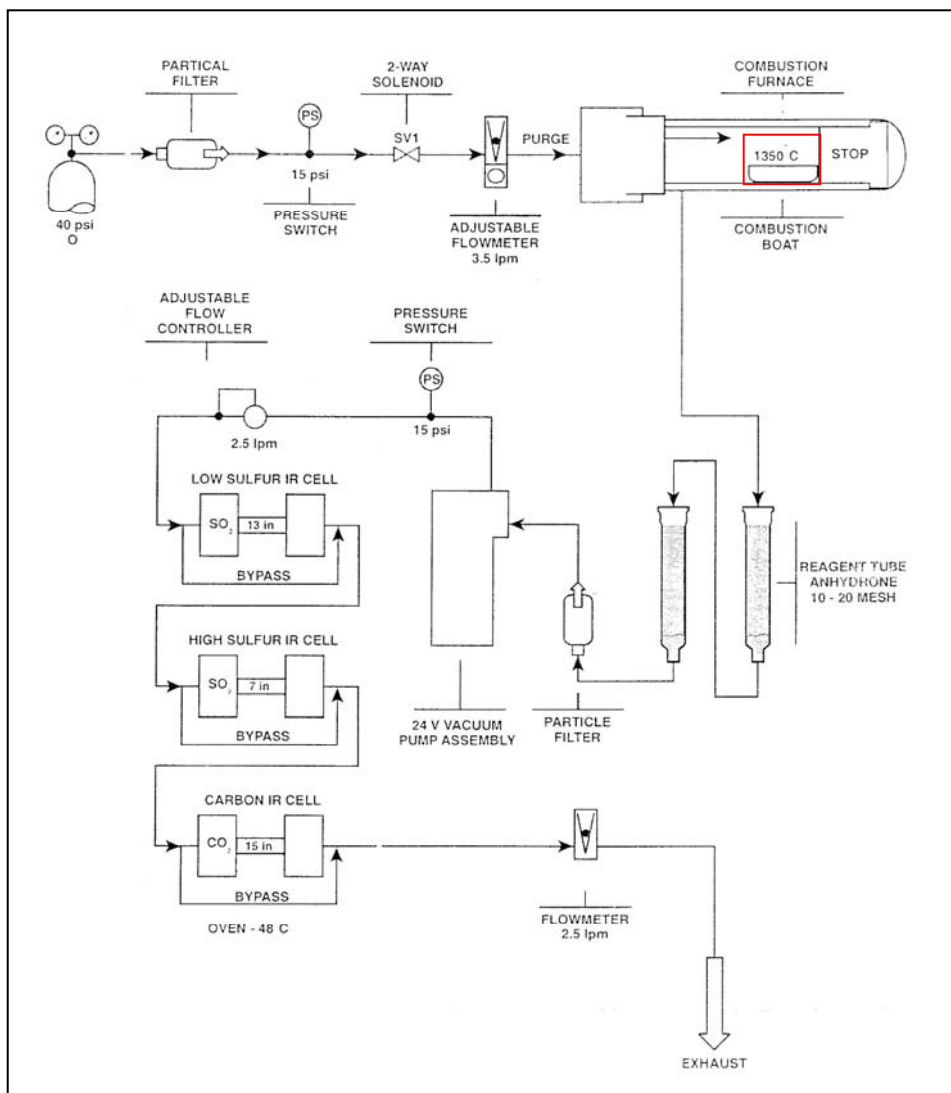


Abb. 8.41. : Analytisches Flussdiagramm des C/S-Analysers (Quelle: SC 144DR Handbuch)

TOC, 5050 Shimadzu



Abb. 8.42. : 5050 Shimadzu (Quelle: www.shimadzu.de)

Messmethode:	Verbrennungs/Non-dispersive Infrarotgas Analysemethode
Messparameter:	TC, IC, TOC, NPOC*
Verbrennungstemperatur:	680°C
Trägergas:	Hochreine Luft, 150ml/min
Umgebungstemperatur:	5 – 35°C
Probenmatrizes:	wässrige Proben
Messbereiche:	50 ppb bis 4000 ppm IC 4ppb bis 5000 ppm

Reproduzierbarkeit:	Stabw < 2% des Messbereiches
Nachweisgrenze:	0,5 µg/L
Messzeit:	TC ca. 4 min, IC ca. 4 min
Probeninjektion:	automatische Injektion
Injektionsvolumina:	50 bis 2000 µl variabel
IC-Vorbehandlung:	automatisches Ausblasen

* = Non-Purgeable Organic Carbon: TOC nach dem Ausblasen gemessen

Karbonatbombe

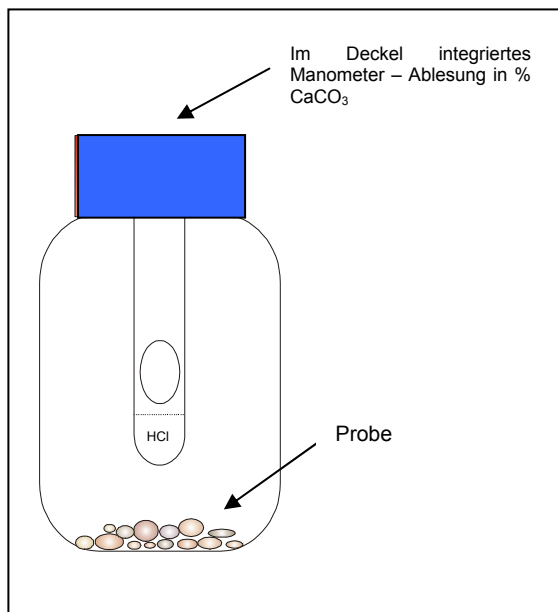


Abb. 8.43. : Die Karbonatbombe nach Müller und Gastner, 1971

Abbildung 8.43. zeigt die zur Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffgehaltes der Proben eingesetzte Karbonatbombe. Das an der Innenseite des Deckels befestigte Röhrchen wird bis zur Markierung mit 20%iger HCl aufgefüllt. Nach dem Verschließen des Behälters wird er so gedreht, dass die Salzsäure aus dem Loch des Röhrchens auf die Probe fließt und die Zersetzung des Karbonatanteils beginnt. Die durch das gebildete CO₂ entstehende Druckerhöhung führt zum Ausschlag des im Deckel integrierten Manometers, an dem direkt der prozentuale Karbonatanteil abgelesen werden kann, sobald sich ein Wert stabilisiert. Der Anteil an CaCO₃ kann anschließend in %C umgerechnet werden.

Gesamtkohlenstoffgehalt der Proben (S/C-Analyzer):

Name	Weight (g)	Carbon (%)	Carbon Peak	Carbon Time	Carbon Area	Analysis Time
L1	0,2005	2,0543	0,6006	100	3,744	150
L2	0,2	1,4925	0,74037	93	2,7133	93
L3	0,2016	2,1073	0,50095	82	3,8617	82
L4	0,2	3,4732	0,82551	87	6,3142	87
L5	0,2003	3,6946	0,95399	93	6,7266	93
L6	0,2006	2,9905	1,0454	77	5,4529	77
L7	0,2024	2,9868	0,78447	100	5,495	225
L8	0,2049	11,631	1,8837	100	21,663	107
L9	0,2031	2,2289	0,49622	100	4,1149	114
L10	0,2019	1,5425	0,36942	68	2,8309	68
L11	0,2023	2,4581	0,68147	100	4,5201	110
L12	0,2021	4,701	0,96071	94	8,6359	94
L13	0,2028	1,0647	0,52125	100	1,9627	162
L14	0,2014	3,1451	0,71107	91	5,7576	91

Tab. 8.31. : Gesamtkohlenstoffgehalte der Proben

Anorganischer Kohlenstoffgehalt der Proben (Karbonatbombe):

	C _{anorg} (% CaCO ₃)	C _{anorg} (%C)
L1	16	1,92
L2	2	0,24
L3	14	1,68
L4	24	2,88
L5	30	3,6
L6	16	1,92
L7	15	1,8
L8	80	9,6
L9	14	1,68
L10	7	0,84
L11	14	1,68
L12	36	4,32
L13	3	0,36
L14	23	2,76
Std CaCO ₃ :	97,5	11,7

Tab. 8.32. : Anorganisch gebundener Kohlenstoff

Total Carbon (TC), Inorganic Carbon (IC) und Total Organic Carbon (TOC) des Probenextrakts :

	L1		L2		L3	
TC	Area	mg/L	Area	mg/L	Area	mg/L
	15047	49,31	12195	39,91	18948	62,17
	14978	49,08	12063	39,47	18950	62,17
Mean	15012	49,2	12129	39,69	18949	62,17
SD	48	0,16	93	0,307	1	0,004
CV (%)	0,32		0,76		0	
IC	Area	mg/L	Area	mg/L	Area	mg/L
	11457	29,17	2179	4,942	14094	36,05
	11390	28,99	2148	4,861	13968	35,72
Mean	11423	29,08	2163	4,901	14031	35,89
SD	47	0,123	21	0,057	89	0,232
CV (%)	0,41		0,01		0,63	
TOC		12,29		33,46		16,62

Tab. 8.33. : TC, IC und TOC der Proben L1, L2 und L3

	L4		L5		L6	
TC	Area	mg/L	Area	mg/L	Area	mg/L
	10528	34,41	11039	36,1	9794	31,99
	10543	34,46	11037	36,09	9798	32,01
Mean	10535	34,44	11038	36,1	9769	32
SD	10	0,035	1	0,004	2	0,009
CV (%)	0		0,01		0,02	
IC	Area	mg/L	Area	mg/L	Area	mg/L
	6394	15,94	8569	21,62	7211	18,08
	6338	15,8	8464	21,35	7138	17,89
Mean	6366	15,87	8516	21,49	7174	17,98
SD	39	0,103	74	0,194	51	0,134
CV (%)	0,62		0,87		0,71	
TOC		14,29		8,83		9,17

Tab. 8.34. : TC, IC und TOC der Proben L4, L5 und L6

	L7		L8		L9	
TC	Area	mg/L	Area	mg/L	Area	mg/L
	10935	35,76	6515	21,19	6651	21,64
	10943	35,78	6430	20,91	6657	21,65
Mean	10939	35,77	6472	21,05	6654	21,64
SD	5	0,018	60	0,198	4	0,014
CV (%)	0,05		0,92		0,06	
IC	Area	mg/L	Area	mg/L	Area	mg/L
	7462	18,73	3851	9,308	4671	11,45
	7356	18,46	3709	8,937	4569	11,18
Mean	7409	18,6	3780	9,123	4620	11,31
SD	74	0,195	100	0,262	72	0,188
CV (%)	1,01		2,65		1,56	
TOC		12,17		9,48		7,28

Tab. 8.35. : TC, IC und TOC der Proben L7, L8 und L9

	L10		L11		L12	
TC	Area	mg/L	Area	mg/L	Area	mg/L
	16208	53014	8975	29,3	4973	16,1
	15988	52,41	9189	30	4882	15,8
Mean	16098	52,77	9082	29,65	4927	15,95
SD	155	0,512	151	0,498	64	0,212
CV (%)	0,96		1,66		1,3	
IC	Area	mg/L	Area	mg/L	Area	mg/L
	11794	30,05	5838	14,49	2718	6,349
	11641	29,65	5741	14,24	2743	6,415
Mean	11717	29,85	5789	14,37	2730	6,382
SD	108	0,282	68	0,179	17	0,046
CV (%)	0,92		1,18		0,64	
TOC		14,89		11,14		7,85

Tab. 8.36. : TC, IC und TOC der Proben L10, L11 und L12

	L13		L14	
TC	Area	mg/L	Area	mg/L
	11687	38,23	12888	42,19
	11643	38,09	12871	42,14
Mean	11665	38,16	12879	42,17
SD	31	0,102	12	
CV (%)	0,26		0,09	
IC	Area	mg/L	Area	mg/L
	9112	23,04	6718	16,79
	8835	22,32	6622	16,54
Mean	8973	22,68	6670	16,67
SD	195	0,511	67	0,177
CV (%)	2,18		1,01	
TOC		9,37		21,02

Tab. 8.37.: TC, IC und TOC der Proben L13 und L14

8.2.5. Die Element- Zusammensetzung der Proben (XRF und ICP-OES)

EMMA (Energy-dispersive Miniprobe Multielement Analyser) - XRF

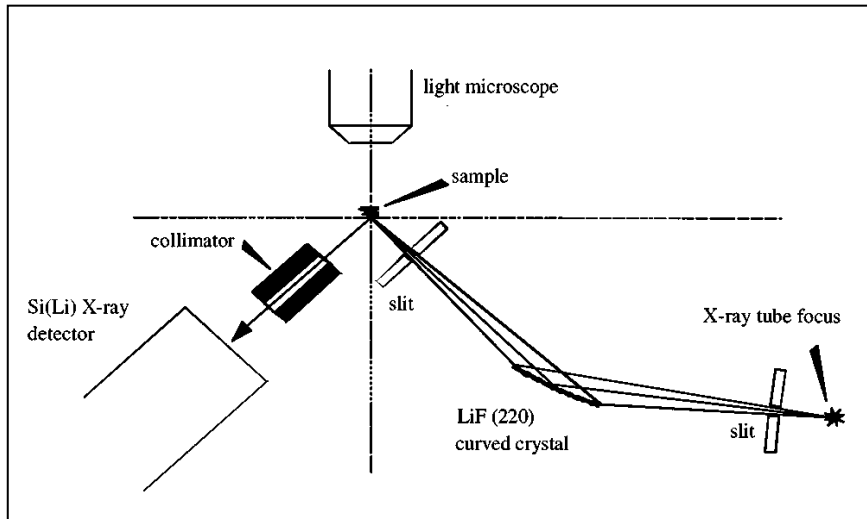


Abb. 8.44. : Strahlengang des EMMA (Weiss *et al.*, 1998)

Anode:	Mo
Monochromator:	LiF (200)
Probenbehälter:	rotierend
Detektor:	28mm ² Si(Li) Detektor
Strahlung:	MoK α = 17,44 ke V, λ = 0,71 Å
Probenmenge:	35 bis 100 mg
Probenbehälter:	Teflon, 0,8 cm Durchmesser
Probendicke:	2 bis 5 mm
Rotationen/Analyse:	> 400
Probenausrichtung:	mit Hilfe eines Lichtmikroskops
Collimator:	komischer Schlitz, 2 x 0,7 mm
Spannung:	30 kV
Stromstärke:	5 mA
Aufnahmezeit/Spektrum	1200 s

Echelle ICP-OES, Vista MPX



Abb. 8.45. : ICP-OES Varian Vista MPX (Quelle: www.varianinc.com)

Temperaturbereich:	20 - 25°C
Luftfeuchtigkeit:	8 bis 80%
Wellenlängenbereich:	177 - 785 nm
Leistung:	1,2 kW
Plasmagas (Argon):	15,0 L/min
Hilfsgas:	1,5 L/min
Zerstäuberdruck:	210 kPa
Messzeit:	20 s
Instr. Stabilisierungszeit:	20 s
Probenansaugzeit:	30 s
Pumpgeschwindigkeit:	18 upm
Spülzeit:	20 s
Wiederholungen:	3

In Abb. 8.46. Ist der Strahlengang des ICP-OES abgebildet. Das von der Fackel emittierte Licht fällt über einen Eingangsspalt und ein Spiegelsystem auf das so genannte Echelle-Gitter (s. Abb. 8.47.), wo es durch Beugung spektral zerlegt wird. Hierbei handelt es sich um ein sehr exakt gearbeitetes Gitter mit Sägezahnprofil, wobei eine Reflexion der einfallenden Strahlung an der schmalen Kante des Zahns erfolgt.

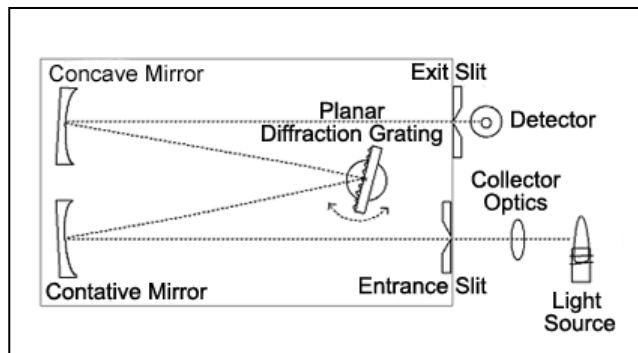


Abb. 8.46. : Funktionsschema eines ICP-OES Systems (Quelle: www.siint.com)

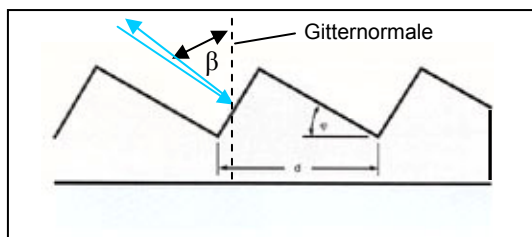


Abb. 8.47. : Echelle- Gitter

Hierbei wird eine sehr hohe Dispersion erreicht. Das gestreute Licht fällt auf einen weiteren Reflektor, und jeder der Strahlengänge wird noch einmal zerlegt. Nach Fokussierung entsteht jeweils ein zweidimensionales Bild des Spektrums (Wellenlänge und Ordnung) auf den Flächen, die mit Detektoren ausgestattet sind. Das empfangene elektrische Signal ist ortsabhängig und proportional der Lichtintensität.

Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalysen

	Al* %	Si* %	K %	Ca %	Ti %	Cr ppm	Mn ppm	Fe %
LLD	0,2	0,2	0,005	0,001	0,0005	1,0	1,0	0,001
L1	9,0	22,5	3,07	8,53	0,91	194,8	735,7	5,3
L2	8,5	23,1	1,29	6,24	1,64	428,8	1493,7	8,7
L3	8,0	23,5	2,51	7,89	1,11	271,3	1326,9	6,4
L4	11,8	21,7	2,79	12,09	0,91	245,6	810,7	4,7
L5	9,9	25,5	2,75	10,90	0,72	181,2	587,3	4,2
L6	11,8	29,9	3,25	9,46	1,00	181,2	710,6	4,36
L7	3,7	22,5	2,27	11,20	1,58	335,9	1286,0	5,9
L8	0,0	0,0	0,00	38,00	0,06	11,1	46,5	0,1
L9	11,8	29,9	3,25	9,46	1,00	181,2	710,6	4,36
L10	6,9	25,5	2,94	5,14	1,00	282,0	1189,7	6,3
L11	9,3	24,4	1,95	9,25	1,03	236,6	891,3	6,2
L12	10,8	23,2	2,31	13,30	0,66	167,9	494,2	3,07
L13	7,3	25,4	2,94	3,40	1,05	309,3	1011,5	6,6
L14	8,4	20,2	2,99	10,00	0,68	158,9	613,3	4,2

* - semiquantitative data for information only

Tab. 8.38. : Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse I

	Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	Ga ppm	As ppm	Se ppm	Br ppm	Rb ppm
LLD	4	3	1,5	1	2,5	0,7	0,7	0,8
L1	122,9	42,0	66,4	14,8	9,1	0,0	4,8	82,0
L2	210,4	218,9	123,1	21,2	5,4	2,1	33,5	42,5
L3	213,0	67,1	85,8	15,1	7,2	0,4	8,9	64,1
L4	180,5	37,5	70,2	10,9	6,6	0,0	15,8	58,8
L5	85,8	20,5	60,0	14,1	15,3	0,0	3,8	69,7
L6	115,0	35,3	64,5	15,3	5,4	0,0	9,0	70,7
L7	235,0	59,5	77,4	10,6	5,4	0,0	24,4	44,4
L8	10,3	5,3	6,2	0,8	0,8	0,3	6,0	1,3
L9	115,0	35,3	64,5	15,3	5,4	0,0	9,0	70,7
L10	167,4	53,1	98,3	17,3	7,8	1,1	9,8	73,9
L11	172,5	54,4	97,3	15,4	5,9	0,0	8,6	42,3
L12	95,7	34,5	67,9	12,1	10,7	0,8	16,8	44,2
L13	183,3	48,9	114,7	15,0	7,8	1,2	4,7	76,3
L14	97,0	28,9	71,8	13,0	13,3	0,0	16,6	71,6

Tab. 8.39. : Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse II

LLD	Sr ppm 1	Y ppm 1	Zr ppm 2	Nb ppm 2,5	Pb ppm 1,5	Th ppm 2,5
L1	264,3	29,9	329,9	60,4	12,2	9,8
L2	638,1	26,5	249,6	67,7	5,3	1,7
L3	375,7	28,5	303,6	51,7	11,2	9,3
L4	378,7	24,5	209,5	40,6	11,0	6,9
L5	741,8	31,3	321,3	38,8	14,4	9,4
L6	278,0	24,8	270,2		12,7	4,1
L7	400,9	21,6	245,6	59,2	5,5	5,2
L8	2260,5	3,4	26,2	0,0	3,4	0,0
L9	278,0	24,8	270,2		12,7	4,1
L10	225,7	32,8	322,6	54,8	14,2	11,0
L11	381,8	25,9	244,8	37,4	5,7	4,3
L12	406,6	15,1	214,5		8,1	4,5
L13	254,1	35,2	290,4	54,6	11,5	7,2
L14	214,5	29,4	222,3	32,6	8,1	7,5

Tab. 8.40. : Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse III

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Messungen des Probenextrakts im ICP-OES zusammengestellt

Sample Labels	Al 237.312	Ca 370.602	Co 228.615	Cr 267.716	Cu 324.754	Fe 238.204	K 766.491	Mg 202.582	Mn 257.610
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Blank	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Standard 1			0,01	0,01	0,01	0,01			0,01
Standard 2			0,02	0,02	0,02	0,02			0,02
Standard 3			0,05	0,05	0,05	0,05			0,05
Standard 4			0,1	0,1	0,1	0,1			0,1
Standard 5			0,2	0,2	0,2	0,2			0,2
Standard 6	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Standard 7	2	2				2	2	2	
Standard 8	10	10				10	10	10	
Standard 9	20	20					20	20	
Standard 10	50	50					50	50	
Standard 11									
Standard 12									
Standard 13									
Lanzarote 1	14,001	16,924	0,005376	0,016072	0,015333	6,3867	22,209	12,121	0,15612
Lanzarote 2	7,39	8,733	0,010552	0,006472	0,018648	4,5696	0,78801	2,0197	0,2905
Lanzarote 3	9,0075	49,579	0,009188	0,011517	0,009855	4,7033	19,012	14,154	0,22919
Lanzarote 4	0,59268	13,636	0,00081	0,001258	0,004625	0,39308	19,943	4,4475	0,012933
Lanzarote 5	7,6335	25,941	0,006001	0,010071	0,007089	4,4499	20,382	9,8367	0,13594
Lanzarote 6	2,189	11,601	0,001753	0,00329	0,012615	1,0456	9,1768	5,4008	0,031393
Lanzarote 7	5,1376	16,154	0,007044	0,003597	0,008598	2,6051	31,644	13,169	0,139
Lanzarote 8	0,090064	5,3988	0,000346	0,000473	0,002568	0,014196	3,1841	24,698	0,00015
Lanzarote 9	3,0617	9,3131	0,003442	0,00495	0,006165	1,3326	5,7231	3,8913	0,08533
Lanzarote 10	7,9784	60,439	0,00912	0,009715	0,026239	3,4375	8,6297	6,886	0,28431
Lanzarote 11	1,3206	12,082	0,002007	0,001962	0,008871	0,65306	7,2458	4,5704	0,050848
Lanzarote 12	0,006072	115,99	-0,000435	0,000529	0,002041	0,002391	15,446	13,402	0,00134
Lanzarote 13	2,7494	7,705	0,003048	0,004169	0,010223	1,7107	10,86	5,0602	0,12955
Lanzarote 14	0,79725	13,015	0,000415	0,001817	0,0042	0,4142	12,594	3,5265	0,008873

Tab. 8.41. : Ergebnisse der Messungen im ICP-OES I

Sample Labels	Na 568.821	Ni 231.604	Pb 220.353	Si 251.611	Sr 407.771	Sr 421.552	Zn 206.200
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Blank	0	0	0	0	0	0	0
Standard 1		0,01	0,01		0,01	0,01	
Standard 2		0,02	0,02		0,02	0,02	
Standard 3		0,05	0,05		0,05	0,05	0,05
Standard 4		0,1	0,1		0,1	0,1	0,1
Standard 5		0,2	0,2		0,2	0,2	0,2
Standard 6		1			1	1	1
Standard 7	2					2	
Standard 8	10					10	
Standard 9	20						
Standard 10	50						
Standard 11				10			
Standard 12				50			
Standard 13				100			
Lanzarote 1	90,422	0,049599	0,003163	35,984	0,11398	0,12586	0,017336
Lanzarote 2	20,679	0,021491	0,001687	14,092	0,095278	0,10497	0,0604
Lanzarote 3	85,789	0,065344	0,001632	27,328	0,14822	0,16419	0,017849
Lanzarote 4	91,645	0,008392	0,000836	10,161	0,069887	0,077029	0,099835
Lanzarote 5	33,615	0,029696	0,002608	22,867	0,15487	0,17075	0,021492
Lanzarote 6	30,111	0,014427	0,000829	11,1	0,061844	0,06814	0,042817
Lanzarote 7	273,95	0,055467	0,001063	13,374	0,052939	0,058135	0,030785
Lanzarote 8	50,339	0,000793	0,000058	2,4119	0,022319	0,024527	0,003873
Lanzarote 9	21,182	0,015046	0,002412	12,152	0,052144	0,057195	0,084007
Lanzarote 10	59,436	0,040106	0,004549	21,355	0,078693	0,087077	0,028606
Lanzarote 11	23,349	0,009124	0,000433	8,6447	0,045823	0,050498	0,040765
Lanzarote 12	58,272	0,001008	0,000339	5,8433	0,35685	0,38937	0,10165
Lanzarote 13	71,168	0,02496	0,002754	12,319	0,026746	0,029521	0,089519
Lanzarote 14	99,94	0,005312	0,000874	8,4752	0,060573	0,066323	0,052611

Tab. 8.42. : Ergebnisse der Messungen im ICP-OES II

8.2.6. Anionen der Probenextrakte

Ionenchromatographie, DX 120 Dionex



Abb. 8.48. : Ionenchromatograph Dionex DX 120 (Quelle: www.life.uiuc.edu)

Autosampler

Temperaturbereich: 10 bis 40°C ambient
 Pneumatischer Druck: 80 bis 120 psi
 Kapazität: 11 Proben-Kassetten
 0,5 ml oder 5 ml Behälter

Trennsäule:

IonPac AS 14 A (4 x 250 mm)
 Partikeldurchmesser: 7,0 µm
 Kapazität: 120 µeq/Säule
 Hydrophobie: mäßig

Supressorsäule: IonPac AG 14 A (4 x 50 mm)

Partikeldurchmesser: 7,0 µm
 Kapazität: 24 µeq/Säule
 Hydrophobie: mäßig

Eluent: Karbonat-Bikarbonat
 Flussrate: 1 mL/min

Abb. 8.49. zeigt ein schematisches Flussdiagramm eines Ionenchromatographen.

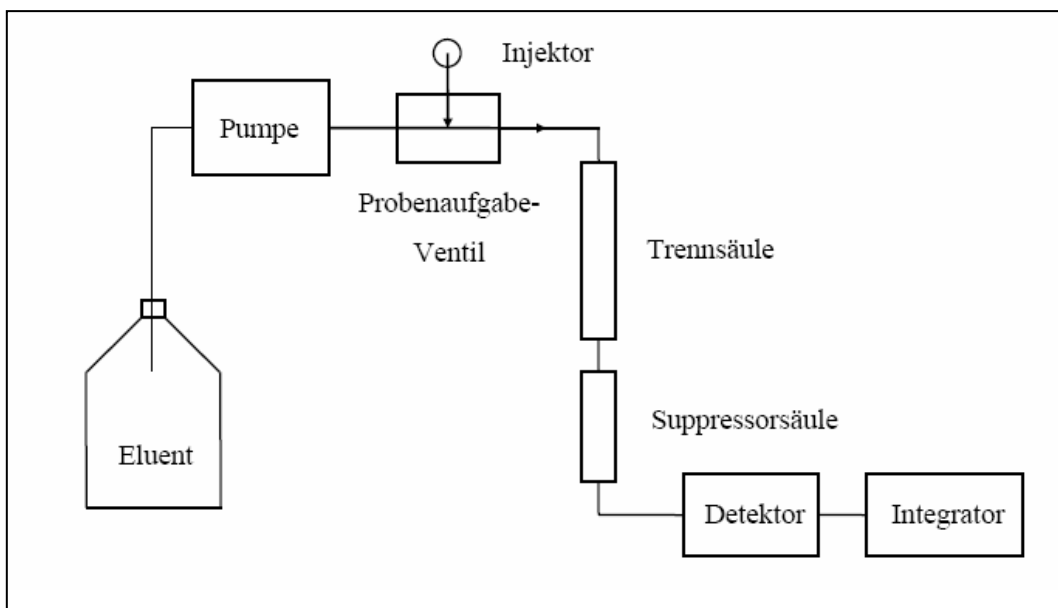


Abb. 8.49. : Schematisches Flussdiagramm der Ionenchromatographie (www.uni-mainz.de/FB/Chemie/AK-Heumann)

Ergebnisse der Anionenchromatographie (Probenextrakt):

Sample No. mg/l	Sample Name	Ret.Time	Amount	Ret.Time	Amount	Ret.Time	Amount
		min	F ⁻	min	Cl ⁻	min	NO ₂ ⁻
		F ⁻ ECD_1	F ⁻ ECD_1	Cl ⁻ ECD_1	Cl ⁻ ECD_1	NO ₂ ⁻ ECD_1	NO ₂ ⁻ ECD_1
1	Standard1	3,33	0,5774	4,657	11,123	5,45	0,4248
2	Standard2	3,327	1,0087	4,653	9,8461	5,43	1,0214
3	Standard3	3,32	2,9624	4,647	30,0913	5,41	3,0363
4	Standard4	3,32	5,0132	4,647	49,9753	5,417	5,1884
5	Lanzarote1	3,33	1,0896	4,643	16,6781	n.v.	n.v.
6	Lanzarote2	3,33	0,2916	4,624	4,3152	n.v.	n.v.
7	Lanzarote3	3,327	0,7237	4,627	11,7097	n.v.	n.v.
8	Lanzarote4	3,33	0,9912	4,64	85,429	n.v.	n.v.
9	Lanzarote5	3,327	0,354	4,62	2,079	n.v.	n.v.
10	Lanzarote6	3,337	0,2125	4,62	2,1059	n.v.	n.v.
11	Lanzarote7	3,327	0,1862	4,704	272,503	n.v.	n.v.
12	Lanzarote8	3,314	0,8917	4,624	71,4393	n.v.	n.v.
13	Lanzarote9	3,32	0,4011	4,604	0,5702	n.v.	n.v.
14	Lanzarote10	3,317	3,1277	4,614	4,5672	n.v.	n.v.
15	Lanzarote11	3,333	0,0906	4,617	3,9625	n.v.	n.v.
16	Lanzarote12	3,333	0,2832	4,613	35,9603	n.v.	n.v.
17	Lanzarote13	3,333	0,1519	4,62	7,4838	n.v.	n.v.
18	Lanzarote14	3,317	1,8168	4,627	86,571	n.v.	n.v.

Tab. 8.43. : Ergebnisse der Ionenchromatographie I, n.v. = nicht vorhanden

Sample No. mg/l	Sample Name	Ret.Time	Amount	Ret.Time	Amount	Ret.Time	Amount
		min	NO ₂ ⁻ u	min	Br ⁻	min	Br ⁻ u
		NO ₂ ⁻ u Channel_A	NO ₂ ⁻ u Channel_A	Br ⁻ ECD_1	Br ⁻ ECD_1	Br ⁻ u Channel_A	Br ⁻ u Channel_A
1	Standard1	5,177	0,7434	6,763	0,5229	6,507	0,6499
2	Standard2	5,16	0,8448	6,723	0,9175	6,457	0,9745
3	Standard3	5,15	3,0114	6,69	3,0617	6,43	2,9365
4	Standard4	5,143	5,0116	6,66	4,9733	6,403	5,0436
5	Lanzarote1	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.	6,307	n.v.
6	Lanzarote2	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.
7	Lanzarote3	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.	6,38	n.v.
8	Lanzarote4	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.	6,357	0,263
9	Lanzarote5	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.	6,31	0,0087
10	Lanzarote6	5,12	0,9164	n.v.	n.v.	6,37	0,0385
11	Lanzarote7	n.v.	n.v.	6,614	0,6483	6,324	0,4361
12	Lanzarote8	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.
13	Lanzarote9	5,107	1,1123	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.
14	Lanzarote10	5,194	1,5815	n.v.	n.v.	6,294	0,0222
15	Lanzarote11	5,117	1,4497	n.v.	n.v.	6,373	0,0104
16	Lanzarote12	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.	6,303	0,0668
17	Lanzarote13	5,117	1,1514	n.v.	n.v.	6,3	0,0078
18	Lanzarote14	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.	6,337	4,0716

Tab. 8.44. : Ergebnisse der Ionenchromatographie II, n.v. = nicht vorhanden

Sample No. mg/l	Sample Name	Ret.Time min NO_3^- ECD_1	Amount NO_3^- ECD_1	Ret.Time min PO_4^{3-} ECD_1	Amount PO_4^{3-} ECD_1	Ret.Time min SO_4^{2-} ECD_1	Amount SO_4^{2-} ECD_1
1	Standard1	7,523	9,9084	10,147	6,4548	11,817	10,0527
2	Standard2	7,45	29,7203	10,113	10,8621	11,81	29,9398
3	Standard3	7,39	60,2452	10,073	29,0687	11,797	60,0309
4	Standard4	7,34	99,9432	10,077	50,2531	11,787	99,9941
5	Lanzarote1	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.	11,857	2,0101
6	Lanzarote2	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.	11,867	1,0316
7	Lanzarote3	7,374	1,2121	n.v.	n.v.	11,83	5,0341
8	Lanzarote4	7,357	10,1671	n.v.	n.v.	11,827	8,3966
9	Lanzarote5	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.	11,854	3,7827
10	Lanzarote6	7,36	1,6472	n.v.	n.v.	11,817	1,4183
11	Lanzarote7	7,33	13,5775	n.v.	n.v.	11,847	20,5416
12	Lanzarote8	7,324	2,183	n.v.	n.v.	11,837	39,3068
13	Lanzarote9	7,364	1,1535	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.
14	Lanzarote10	7,354	2,2253	n.v.	n.v.	11,86	6,7658
15	Lanzarote11	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.	11,87	1,5485
16	Lanzarote12	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.	11,737	325,4269
17	Lanzarote13	7,33	2,5277	n.v.	n.v.	11,9	3,9743
18	Lanzarote14	7,29	35,5388	n.v.	n.v.	11,85	21,9335

Tab. 8.45. : Ergebnisse der Ionenchromatographie III, n.v. = nicht vorhanden

**Erklärung gem. § 8 (3) b) und c) der Promotionsordnung
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg**

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst verfasst und mich keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Außerdem erkläre ich hiermit, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Kirsten Maciejczyk

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich während meiner Dissertation begleitet und unterstützt haben.

Vor allem meinem Betreuer Prof. Dr. H.-F. Schöler für die Bereitstellung des Themas dieser Arbeit, viele hilfreiche Diskussionen, die unkomplizierte Betreuung und die Freiheit eigene Ideen weiterentwickeln zu können. Ferner möchte ich Prof. Dr. G. Müller danken, der spontan das Koreferat übernommen hat.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt Dank für die Finanzierung dieser Arbeit im Rahmen des Graduiertenkollegs „Einwirkung fluider Phasen auf Locker- und Festgesteine" (GRK 273).

Dr. Jonathan Williams vom MPI für Chemie in Mainz für die vielseitigen Anregungen und vor allem den Anstoß, atmosphärenchemische Gesichtspunkte aufzugreifen.

Bettina Bork für ihre tatkräftige Unterstützung während der Probennahme auf Lanzarote.

Außerdem danke ich allen Kollegen, die mir bei der Zusammenstellung der Daten mit Rat und Tat zur Seite standen: Dr. Andriy Cheburkin für die Röntgenfluoreszenz-Analysen, Dr. Anja Schleicher für die Messungen am Röntgendiffraktometer, Dipl. Geol. Christian Scholz für die Messungen am ICP-OES, Dipl. Min. Dagmar Eggersgluß für die Einführung am C/S-Analyser, Dipl. Chem. Ing. Stefan Rheinberger für die geduldige Beantwortung sämtlicher Fragen zu den Geräten und unseren Praktikanten für ihre Messungen und ihre Geduld am GC-MS.

Roswitha Marioth, die für alle Angelegenheiten ein offenes Ohr hatte, und Tanja van der Beeck für die Koordination der Veranstaltungen im Rahmen des Graduiertenkollegs.

Natürlich gilt mein Dank auch den Kollegen und Freunden, die auf die eine oder andere Weise für die nötige Ablenkung vom Laboralltag gesorgt haben: Isabelle, Jutta, Kirstin, Tina, Asher, Birgit, Nils, Rouven, Nicole, Zayre, Ariunaa, Klaus, Sebastian, Axel, Fabian, Dagmar, Ralf, Anne, Ben Hartwig und den anderen GRKs Anja, Kevin, Thomas, Fabio, Bonsai, Ibi, Ellen, Jana, Margarita, Manu, Guy und Gael.

Ganz herzlich möchte ich auch meiner Schwester Heike und meinen Freundinnen Nina und Lucia für ihre anhaltende moralische Unterstützung und die gemeinsam verbrachten Wochenenden danken.

Ein ganz besonderer Dank gilt schließlich Frank und meiner Familie, die immer da waren und mich in jeder Hinsicht unterstützt haben.